

**Herstellung und Charakterisierung von
Festelektrolyten als Modellsysteme für Batterie- und
Kondensatoranwendungen:
Lokale elektrochemische Prozesse und *in-situ*
Elektrodenbildung**

Kumulative Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades für Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem
Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Dipl.-Chem. Julia Siebert-Krümpelmann
geb. in Offenbach am Main

Marburg an der Lahn 2013

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg am
11. Februar 2013 angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. Bernhard Roling

Zweitgutachter: Prof. Dr. André Schirmeisen

Hochschulkennziffer: 1180

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Februar 2013

„Mit dem Wissen wächst der Zweifel“

Johann Wolfgang von Goethe

Die vorliegende kumulative Dissertation ist eine gekürzte Fassung, in der die wesentlichen Forschungsergebnisse zusammengefasst sind. Die detaillierten Ergebnisse sind in folgenden Fachzeitschriften veröffentlicht:

J. Kruempelmann, C. R. Mariappan, C. Schober, B. Roling, “Electrochemical double layers at the interface between glassy electrolytes and platinum: Differentiating between the anode and cathode capacitance”, *Physical Review B* 82 (2010) 224203.

J. Kruempelmann, M. Balabajew, M. Gellert, B. Roling, “Quantitative nanoscopic impedance measurements on silver-ion conducting glasses using atomic force microscopy combined with impedance spectroscopy”, *Solid State Ionics* 198 (2011) 16-21.

J. Kruempelmann, D. Dietzel, A. Schirmeisen, C. Yada, F. Rosciano, B. Roling, “Nanoscale electrochemical measurements on a lithium-ion conducting glass ceramic: In-situ monitoring of the lithium particle growth”, *Electrochemistry Communications* 18 (2012) 74-77.

J. Kruempelmann, H. Reinhardt, C. Yada, F. Rosciano, N. Hampp, B. Roling, “AFM tip-induced metal formation on laser-structured and on unstructured surfaces of solid state ionic conductors”, *Solid State Ionics* 234 (2013) 46-50.

INHALTSVERZEICHNIS

Abkürzungsverzeichnis	vi
1. Motivation	1
2. Einleitung	7
2.1 Festkörperionenleiter	7
2.1.1 Ionenleitende Gläser	7
2.1.2 Ionenleitende Keramiken und Glaskeramiken	12
2.2 Elektrochemische Doppelschichten in Festkörperionenleitern	16
2.3: Asymmetrische elektrochemische Messmethoden an Festkörperionenleitern	21
2.3.1 Kopplung von Impedanzspektroskopie mit Rasterkraftmikroskopie	22
2.3.2 Metallabscheidung an Festelektrolyten und in-situ Elektroden	28
3. Zusammenfassung	30
4. Summary	32
5. Kumulativer Teil	34
5.1 Elektrochemische Doppelschichten an der Grenzfläche von glasartigen Elektrolyten und Platin: Unterscheidung der Anoden- und Kathodenkapazität	35
5.2 Quantitative nanoskopische Impedanzmessungen an Silber-Ionen leitenden Gläsern mittels Rasterkraftmikroskopie kombiniert mit Impedanzspektroskopie	39
5.3 Nanoskopische elektrochemische Messungen auf einer Lithiumionenleitenden Glas-Keramik: In-situ Studie des Lithiumpartikel-Wachstums	43
5.4 AFM-Spitzen-induzierte Metall Abscheidung auf Laser-strukturierten und unstrukturierten Festkörperionenleiter Oberflächen	47
6. Literatur	52
7. Danksagung	56

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

A	Fläche
AFM	Rasterkraftmikroskop (engl.: „Atomic Force Microscope“)
at-%	Atomprozent
C	Kapazität
C_{An}	Anodenkapazität
C_{DL}	Doppelschichtkapazität (engl.: „Double-Layer-Capacitance“)
C_{Kath}	Kathodenkapazität
C_{total}	Gesamtkapazität
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: „Differential Scanning Calorimetry“)
e	Elementarladung
F	Farad
h	Höhe
Hz	Hertz
I	Strom
K	Korrekturfaktor
L_D	Debye Länge
LIC-GC	Lithiumionenleitende Glaskeramik engl.: („Lithium Ion conductive Glass Ceramic“)
m	Meter
NASICON	Natriumsuperionenleiter (engl.: „Natrium Superionic Conductor“)
R	Ohmscher Widerstand
R_{CT}	Charge-Transfer-Widerstand
r_{eff}	effektiver Ionenradius
R_{Spread}	Ausbreitungswiderstand (engl.: „Spreading Resistance“)
R_{tip}	Spitzenwiderstand
s	Sekunde
S	Siemens
T	Temperatur
T_g	Glaspunkt

TGA	Thermogravimetrische Analyse
T_m	Schmelzpunkt
U	Spannung
U_{An}	Anodenspannung
U_{Kath}	Kathodenspannung
UHV	Ultrahochvakuum
V	Volt
V_{Ladung}	ladungsbasiertes Volumen
V_{topo}	topographisches Volumen
V_{red}	Volumen aus der Reduktionsladung
V_{ges}	Volumen aus der Gesamtladung
Y'	Realteil der Admittanz
Wh	Wattstunden
ϵ_0	Permittivität des Vakuums
ϵ_{eff}	relative Permittivität
σ_{dc}	spezifische Probenleitfähigkeit
σ^{lokal}	lokale (nanoskopische) spezifische Leitfähigkeit
σ^{macro}	makroskopische spezifische Leitfähigkeit
τ_{DL}	Ladezeit der Doppelschicht

1. MOTIVATION

Der Speicherung von elektrischer und regenerativ erzeugter Energien wird eine immer bedeutendere Rolle zugeschrieben, insbesondere in der Anwendung im automobilen Bereich sowie in der mobilen Elektronik (z.B. Laptops, Handys). Als elektrische Energiespeicher kommen grundsätzlich Batterien und elektrochemische Doppelschichtkondensatoren in Frage.

Elektrochemische Doppelschichtkondensatoren [1-3] bestehen im Wesentlichen aus zwei großflächigen Elektroden, einem Separator, der die Elektroden örtlich voneinander trennt, sowie einem Elektrolyten (Abb. 1).

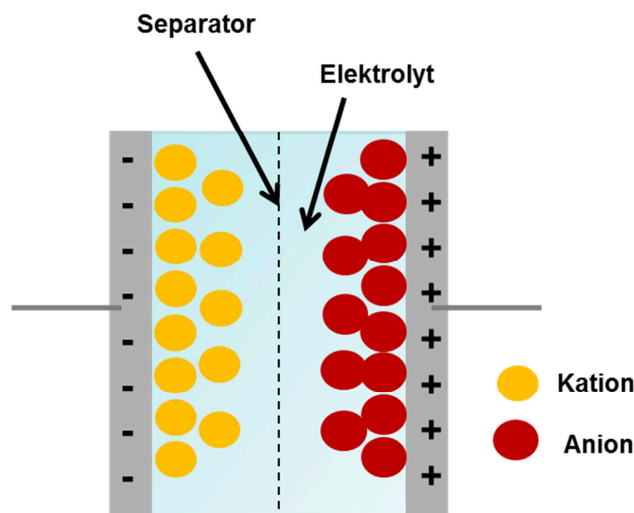


Abb. 1: Doppelschichtkondensator bestehend aus zwei Elektroden, einem Elektrolyten und einem Separator. Die Ionen bilden eine elektrochemische Doppelschicht an der Grenzfläche von Elektrode und Elektrolyt aus.

Der Elektrolyt stellt die ionisch leitende Verbindung zwischen den Elektroden dar und bestimmt maßgeblich das Spannungsfenster, indem der Kondensator betrieben werden darf. Elektrochemische Doppelschichtkondensatoren speichern ihre Energie statisch, indem sie eine elektrochemische Doppelschicht an der Grenzfläche von Elektrode und Elektrolyt ausbilden (s. Abb. 1). Der Mechanismus der Ladungsspeicherung läuft sehr schnell und reversibel ab, weswegen elektrochemische Doppelschichtkondensatoren sehr hohe Leistungsdichten und Lebensdauern aufweisen. Da die gespeicherte Ladung proportional zur Oberfläche der Elektroden ist, werden häufig poröse Elektrodenmaterialien mit sehr hohen Oberflächen verwendet. Durch

zusätzliche faradaysche und Adsorptionsprozesse an den Elektroden können sich sehr hohen Pseudokapazitäten ausbilden, die bei Superkondensatoren [2-4] zum Tragen kommen.

Batterien [1, 5-8] speichern ihre Energie chemisch und wandeln diese mittels faradayscher Prozesse in elektrische Energie um. Der Lade- und Entladeprozess ist dabei mit Strukturänderungen der Elektrodenmaterialien verbunden, wodurch die Langzeitstabilität der Batterie limitiert wird. Ähnlich wie ein Doppelschichtkondensator bestehen auch Batterien aus zwei Elektroden, einem Separator sowie einem Elektrolyten (Abb. 2).

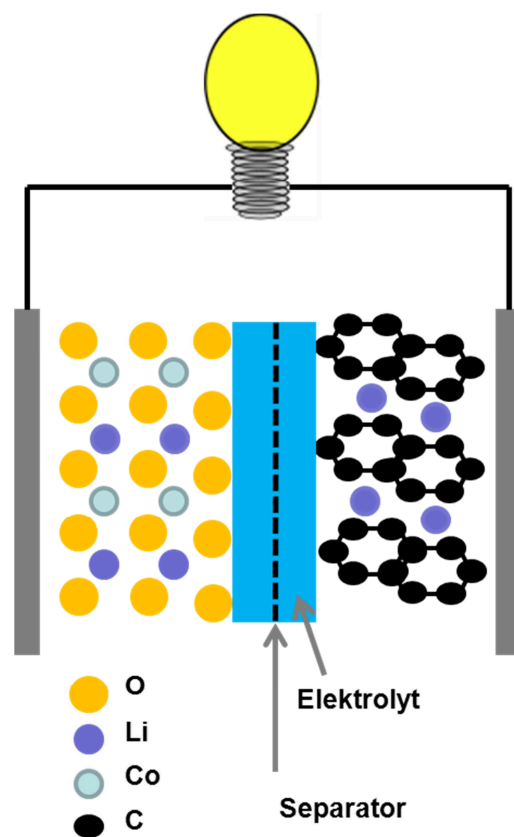
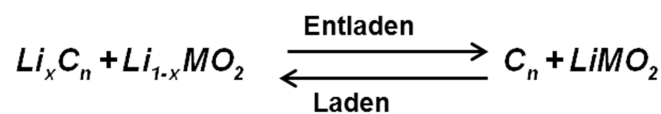


Abb. 2: Batterie mit Cobaltoxid und Graphit als Elektrodenmaterialien, in die sich Lithium ein- und auslagert. Die beiden Elektroden sind durch einen Separator voneinander getrennt. Die Lithiumionenleitung erfolgt über den Elektrolyten.

In der Batterie fungieren die Elektroden selbst als chemische Energiespeicher und werden daher auch als Aktivmassen bezeichnet. Metallisches Lithium ist dabei ein hoch interessantes Anodenmaterial für Lithiumbatterien [9-11], da es zum einen ein stark negatives Standardpotential von -3 V besitzt und zum anderen durch die niedrige Masse von Lithium eine sehr hohe Energiedichte aufweist. Dennoch wird metallisches Lithium nicht direkt als

Anodenmaterial eingesetzt, da die dendritische Metallabscheidung Sicherheitsrisiken aufweist, auf die an anderer Stelle näher eingegangen werden soll. Bevorzugt werden daher Lithium-Interkalationsverbindungen wie beispielsweise Graphit oder Übergangsmetallverbindungen [12, 13]. Als Kathodenmaterialien werden meist Lithium-Metalloxide der chemischen Zusammensetzung LiMO_2 mit einem hohen Redoxpotential eingesetzt [14, 15]. Beim Entladevorgang werden Lithiumionen aus der Graphitanode ausgelagert, durch den Elektrolyten transferiert und in die Metalloxidkathode eingelagert. Die Elektronen fließen über einen äußeren Stromkreis von der Anode zur Kathode.



Der Elektrolyt fungiert nur als Ionenleiter und darf daher keine elektronische Leitfähigkeit besitzen. Um eine hohe Zellspannung realisieren zu können, kommen vorwiegend nicht-wässrige Elektrolyte mit ausreichender elektrochemischer Stabilität in Frage. Typischerweise werden Lithiumsalze verwendet, die in organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Ethylencarbonat oder Diethylcarbonat, gelöst sind. Der Nachteil dieser aprotischen Lösungsmittel besteht in der hohen Toxizität, den hohen Herstellungskosten sowie der hohen Entflammbarkeit. Die Abscheidung von metallischem Lithium sowie die Verwendung von Graphitelektroden können in Kombination mit Flüssigelektrolyten zu massiven Sicherheitsrisiken wie Kurzschlüssen und thermischem Durchgehen führen [11].

Eine wichtige Alternative zu Flüssigelektrolyten stellen ionenleitende **Festelektrolyte** dar. Sie zeichnen sich durch eine hohe mechanische Stabilität, Hitzebeständigkeit, einfache Handhabung und ein flexibles Design aus [16, 17] und spielen daher eine wichtige Rolle für Kondensator- [18-24] und Batterieanwendungen [15, 25-29]. Insbesondere die Herstellung von dünnen Filmen ermöglicht eine Miniaturisierung der elektronischen Bauteile und sehr hohen Energiedichten bedingt durch geometrische Effekte. Bei Festkörperkondensatoren („All-Solid-State Capacitors“) werden unter anderem feste Polymergele [19, 22, 23] und Nafion-Membranen [18, 20] als Festelektrolyte verwendet. Für Festkörper-Lithiumbatterien („All-Solid-State-Lithium-Ion Batteries“) eignen sich beispielsweise dünne Filme aus LiNbO_3 , Lithium-Lanthan-Titan-Oxid (LLTO) und stickstoffdotierte Lithiumphosphate (LIPON) als Festelektrolyte [15, 17, 30]. Die

entscheidende Herausforderung bei der Herstellung von Festelektrolyten besteht im Erzielen hohen Ionenleitfähigkeiten, einer hohen elektrochemischen Stabilität sowie niedrigen Ladungstransferwiderständen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden **lithiumionenleitende Glaskeramiken** (LIC-GC), deren ionische Leitfähigkeiten im Bereich 10^{-4} S/cm liegen, charakterisiert. Die Glaskeramiken sind von der Firma *Ohara* [31] kommerziell erhältlich. Wichtige Vorteile dieser Glaskeramiken sind, neben der relativ hohen Ionenleitfähigkeit, die Stabilität gegenüber Luft, Wasser, Säuren und Feuer [32-34]. Potentielle Anwendungen findet die LIC-GC als Festkörperelektrolyt in wässrigen Lithium-Luft-Batterien [35, 36] wie in Abb. 3 schematisch gezeigt ist.

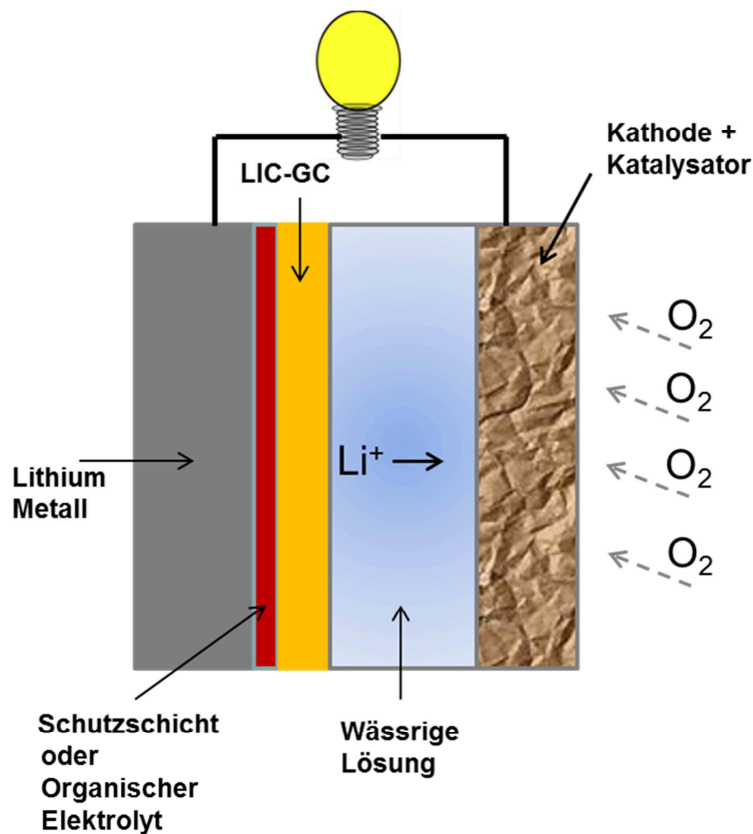
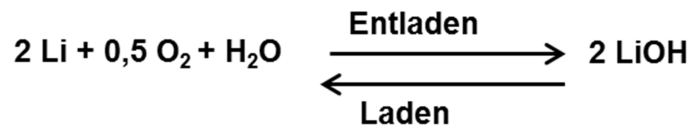


Abb. 3: Wässrige Lithium-Luft-Batterie mit der LIC-GC als lithiumionenleitende Membran nach [35]. Da die LIC-GC nicht stabil gegenüber metallischem Lithium ist, wird eine Schutzschicht zwischen der LIC-GC und der Lithiumelektrode benötigt.

Im Unterschied zur oben beschriebenen Lithium-Batterie wird bei der Lithium-Luft-Batterie metallisches Lithium als Anodenmaterial verwendet. Beim Entladevorgang wird metallisches

Lithium an der Anode oxidiert, welches dann an der Kathode mit Sauerstoff zu Lithiumperoxid, bzw. bei Verwendung eines wässrigen Elektrolyten, zu Lithiumhydroxid reagiert.



Die LIC-GC schützt die Anode vor dem Kontakt mit dem wässrigen Elektrolyten und fungiert als lithiumionenleitende Membran. Da sie selbst nicht stabil gegenüber metallischem Lithium ist, muss eine weitere Schutzschicht zwischen der LIC-GC und der Lithiumanode aufgebracht werden. Der entscheidende Vorteil der Lithium-Luft-Batterie ist die sehr hohe theoretische Energiedichte, die gespeichert werden kann. Während bei einer konventionellen Lithiumbatterie (Abb. 2) beispielsweise eine theoretische Energiedichte von 387 Wh/kg gespeichert werden kann, sind bei Lithium-Luft-Batterien theoretische Energiedichten, die um Faktor 10 größer sind, möglich [35].

Weiterhin wurden im Rahmen dieser Arbeit **silberionenleitende Gläser** als Festelektrolyte hergestellt und näher untersucht. Gläser mit sehr hohen spezifischen Leitfähigkeiten im Bereich von 10^{-3} S/cm konnten durch die Dotierung von Silberphosphat bzw. Silberborat mit Silberiod erreicht werden. Silberiodid selbst kam in den 1950er Jahren in der Ag/AgI/V₂O₅ Zelle als Festelektrolyt zum Einsatz [30]. Für kommerzielle Anwendungen eignen sich heutzutage Lithiumionenleiter aufgrund des deutlich niedrigeren Lithiumpreises besser als Silberionenleiter, dennoch weisen Silberionenleiter als Modellsysteme entscheidende Vorteile auf: Metallisches Silber ist stabil an der Luft und die Silberglasoberfläche ist wiederum stabil gegenüber metallischem Silber. Metallisches Lithium hingegen wird an der Luft oxidiert und die LIC-GC Oberfläche wird von Lithium chemisch angegriffen.

Die Impedanzspektroskopie stellt eine Schlüsselmethode zur Charakterisierung des Ionentransportes in Festelektrolyten dar. Makroskopische Impedanzmessungen enthalten allerdings nur über die Probe gemittelte Informationen. Bei heterogenen Proben können sich aber die Leitfähigkeiten einzelner Phasen unterscheiden, wie beispielsweise von Körnern und Korngrenzen in AgCl-Kristallen [37], von kristallinen und amorphen Phasen in Polyelektrolytfilmen [38, 39] oder von silberreichen und silberarmen Phasen in Ag-Se-Ge-

Gläsern [40]. Um die Leitfähigkeiten der einzelnen Phasen separat bestimmen zu können, sind **ortsaufgelöste Messungen** nötig. Fleig et al. [41] haben lokale Leitfähigkeiten an Festkörperelektrolyten (AgCl) unter Verwendung von Mikroelektroden mit einem Durchmesser von 4-20 μm detektiert. Durch den sehr großen Flächenunterschied zwischen Mikroelektrode und Gegenelektrode fällt die Spannung nahezu vollständig an der Mikroelektrode ab und es ist in dieser hoch asymmetrischen Messanordnung keine Bezugselektrode nötig. Für eine kreisförmige Mikroelektrode kann der korrespondierende Probenwiderstand R_{spread} , mit der Spreading-Resistance Formel aus dem Elektrodenradius r und der spezifischen Probenleitfähigkeit σ_{dc} berechnet werden [41]:

$$R_{\text{spread}} = \frac{1}{4 \cdot r \cdot \sigma_{\text{dc}}} \quad (1)$$

Eine Ortsauflösung im nm-Bereich ist möglich, wenn eine leitfähige Rasterkraftmikroskop (AFM-) Spitze als lokale Elektrode verwendet wird [38-40]. Die Unterscheidung einzelner Phasen in einem heterogenen Ionenleiter kann zur Aufklärung der Zusammenhänge von Mikrostruktur und makroskopischer Leitfähigkeit beitragen. Im Anbetracht der Bedeutung von ortsaufgelösten elektrochemischen Messungen an Ionenleitern sind grundlegende Studien der lokalen elektrochemischen Prozesse an der Grenzfläche zwischen leitfähiger AFM-Spitze und Probenoberfläche von signifikanter Wichtigkeit. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher durch Kombination von Rasterkraftmikroskopie mit klassischen elektrochemischen Messmethoden systematisch untersucht, unter welchen experimentellen Bedingungen nanoskopische Ionenleitfähigkeiten zuverlässig messbar und mit den makroskopischen Leitfähigkeiten vergleichbar sind.

2. EINLEITUNG

2.1 FESTKÖRPERIONENLEITER

Festkörperionenleiter stellen hoch interessante Elektrolytmaterialien für Kondensator- [18-24] und für Batterieanwendungen [15, 25-29] dar. Sie haben gegenüber Flüssigelektrolyten erhebliche Vorteile wie Hitzebeständigkeit, thermische Stabilität und mechanische Robustheit sowie die Möglichkeit zur Herstellung dünner Filme [16, 17]. Eine Herausforderung bei der Verwendung von Festkörperionenleitern ist die Optimierung der ionischen Leitfähigkeit, die häufig mehr Größenordnungen unterhalb der von Flüssigelektrolyten liegt. Ein weiteres Kriterium für die Verwendung von Festkörperionenleitern in Batterien und Kondensatoren ist die chemische Stabilität gegenüber den Elektrodenmaterialien, was bei vielen festen Lithiumionenleitern problematisch ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ionenleitende Gläser und Glaskeramiken als Festkörperionenleiter verwendet, die in den folgenden beiden Abschnitten vorgestellt werden.

2.1.1 IONENLEITENDE GLÄSER

Die äußere Erscheinung von Gläsern [42-46] entspricht aufgrund der hohen Dichte, sowie den mechanischen und thermischen Eigenschaften der eines kristallinen Festkörpers. Im Unterschied zu Kristallen besitzen sie aber weder einen definierten Schmelzpunkt noch weisen ihre physikalischen Eigenschaften Anisotropien auf. Ihre atomare Struktur ist amorph und ähnelt daher der einer Flüssigkeit. Dieser für Gläser typische Zustand wird als Glaszustand bezeichnet (Abb. 4) [47, 48].

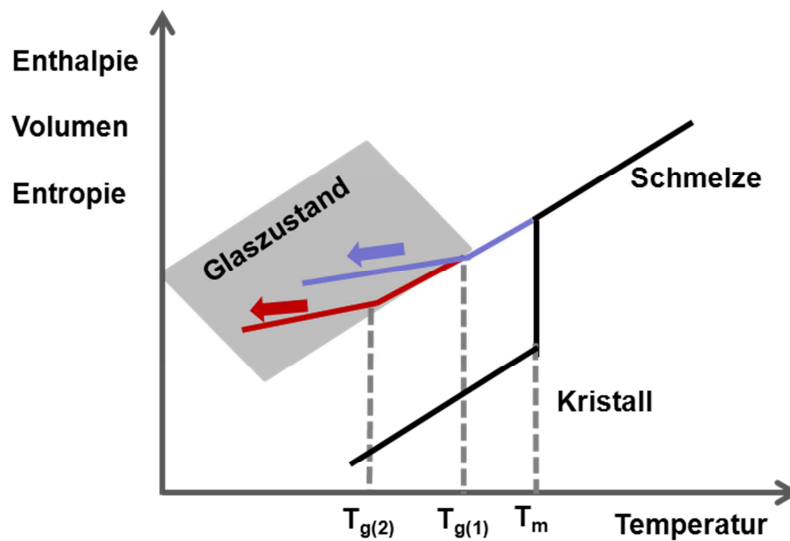


Abb. 4: Enthalpie, Volumen und Entropie als Funktion der Temperatur schematisch gezeigt. Der Glaszustand ist grau markiert.

Wird eine Schmelze ausreichend langsam abgekühlt, wandelt sich diese unterhalb der Schmelztemperatur sprunghaft in den thermodynamisch günstigeren kristallinen Zustand T_m um (Abb. 4, schwarze Kurve). Wird die Schmelze allerdings schnell genug abgekühlt, und somit die Kristallitbildung verhindert, so bildet sich eine thermodynamisch metastabile Flüssigkeit („unterkühlte Schmelze“) aus (Abb. 4, violette bzw. rote Kurve). Durch weitere Temperaturabsenkung steigt die Viskosität der Schmelze weiter an, bis nahezu keine Relaxation der Moleküle mehr stattfindet und die Schmelze als eingefroren betrachtet werden kann. Dieser Zustand wird als Glaszustand bezeichnet und ist thermodynamisch gesehen ein Nicht-Gleichgewichtszustand, der energetisch deutlich höher liegt als der kristalline Referenzzustand. Eine mögliche Definition für den Glasübergang T_g ist eine Relaxationszeit der Moleküle von 100 s [49]. Der Glasübergang und somit auch die Struktur des Glases hängen maßgeblich von der Abkühlrate ab (Abb. 4 violette versus rote Kurve).

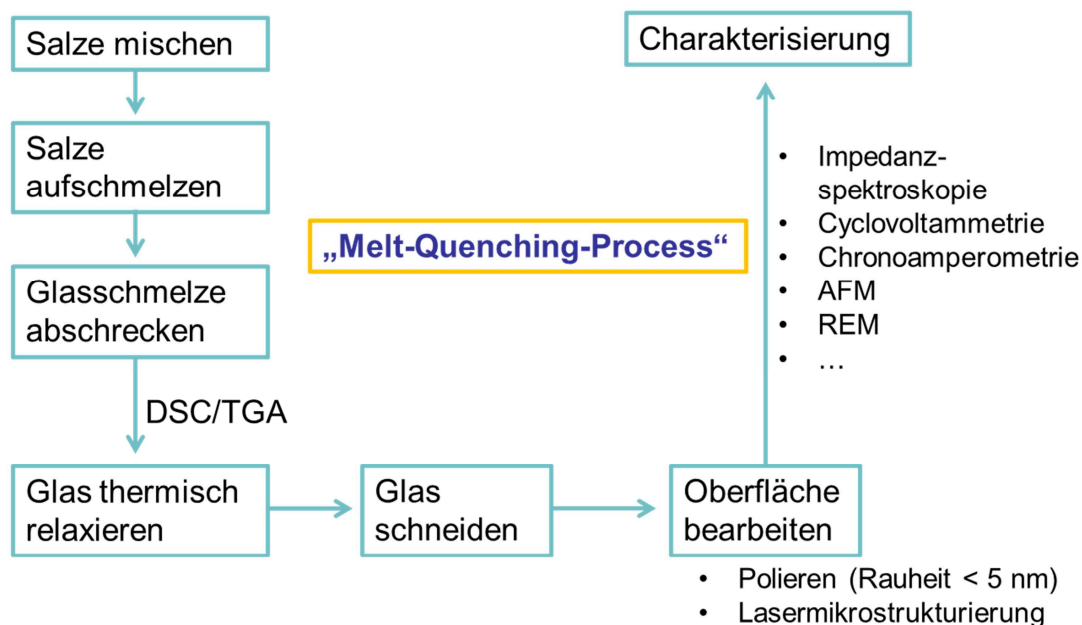


Abb. 5: „Melt-Quenching-Process“ zur Herstellung von Gläsern. Die Salze werden vermischt und in einem Tiegel aufgeschmolzen. Die Glasschmelze wird abgeschreckt, indem sie in eine Form gegossen wird, in der sie sofort erstarrt. Um mechanische Spannungen aus dem Glas zu entfernen, wird das Glas in der Nähe des Glaspunktes relaxiert. Das Massivglas kann nun weiterbearbeitet werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten silberhaltigen Borat- und Phosphatgläser wurden über den *Melt-Quenching-Process* [45], der in Abb. 5 gezeigt ist, hergestellt. Dazu wurde zunächst die jeweiligen Prekursoren der Netzworkebildner (Borsäure oder Diammoniumhydrogenphosphat) mit den Prekursoren der Netzworkewandler (Silbernitrat) und teilweise zusätzlich mit Silberiodid vermischt und bei ausreichender Temperatur (500 bis 600°C) in einem Aluminiumoxidtiegel aufgeschmolzen. Die Schmelze wurde dann in eine zylindrische Form gegossen und erstarrte aufgrund des Temperatursprungs glasartig. Die Abkühlrate spielte dabei eine entscheidende Rolle, da sie den Glaspunkt und die Struktur des Glases mitbestimmt. Durch das Abschrecken der Glasschmelze entstehen in der Regel starke mechanische Spannungen im Glas, die durch thermisches Relaxieren am Glaspunkt gemindert werden können. Der Glaspunkt wurde dafür über DSC-Analytik bestimmt. Das relaxierte zylinderförmige Massivglas wurde in einzelne Scheiben geschnitten, deren Oberfläche mechanisch poliert und zum Teil zusätzlich mit einem Lasermikrobearbeitungssystem modifiziert wurde. Die fertigen Glasscheiben wurden mit unterschiedlichen elektrochemischen und topographischen Analytikmethoden charakterisiert.

Boratgläser [43, 50, 51] bestehen aus einem dreidimensionalen Netzwerk aus nahezu planaren BO_3 -Einheiten, die sich wiederum teilweise zu B_2O_6 -Ringen umgruppieren. Als Netzwerkwandler werden oft Metalloxide eingesetzt, die Strukturänderungen des Boratnetzwerkes herbeiführen. Das zusätzliche Sauerstoffatom des Metalloxides kann zum einen zwei benachbarte BO_3 -Einheiten miteinander verbrücken, wodurch das ursprünglich dreifach koordinierte Boratom nun vierfachkoordiniert vorliegt (Abb. 6 oben). Zum anderen kann das zusätzliche Sauerstoffatom die Sauerstoffbrückenbindung zweier benachbarter BO_3 -Einheiten trennen. Dabei werden zwei nicht-verbrückende Sauerstoffatome gebildet und die Dreifachkoordination der Boratome bleibt erhalten (Abb. 6 unten). Der thermische Expansionskoeffizient von Boratgläsern nimmt bei Zugabe von Metalloxid zunächst ab und steigt bei Überschreiten eines kritischen Metalloxidanteils wieder an. Dieses Phänomen wird als Borsäureanomalie bezeichnet. Der Grund liegt in der bevorzugten Bildung von vierfachkoordinierten Boratomen bei niedrigem Metalloxidanteil, was eine Erhöhung der Netzwerkkonnektivität zur Folge hat. Bei Überschreiten eines kritischen Metalloxidanteils werden hauptsächlich nicht-verbrückende Sauerstoffatome gebildet, wodurch die Netzwerkkonnektivität erniedrigt wird.

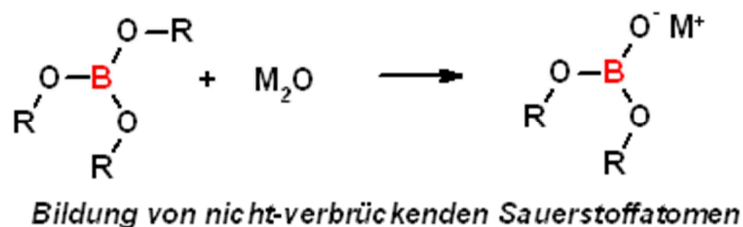
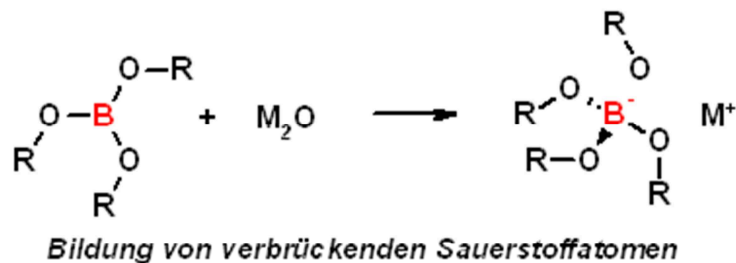


Abb. 6: Boranomalie in Boratgläsern nach [43]. Bei geringer Zugabe von M_2O bilden sich zunächst weitere verbrückende Sauerstoffatome aus, die die Netzwerkkonnektivität erhöhen. Erst bei ausreichender Zugabe von M_2O bilden sich nicht-verbrückende Sauerstoffatome aus, wodurch die Netzwerkkonnektivität erniedrigt wird. (Die Stöchiometrie ist nicht ausgeglichen.)

Phosphatgläser [43] bestehen aus einem Netzwerk von Phosphat-Tetraedern, die ein bis drei bindende Sauerstoffatome enthalten (Abb. 7).

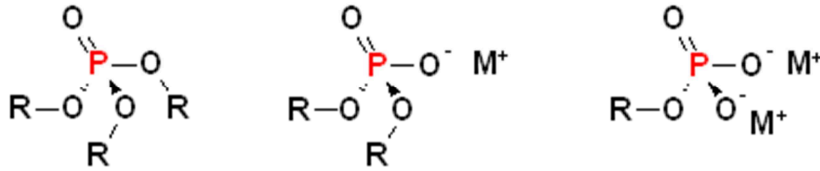


Abb. 7: Phosphatnetzwerk mit drei (links), zwei (Mitte) und einem (rechts) verbrückendem Sauerstoffatom nach [43].

Im Unterschied zu den Boratgläsern werden bei den Phosphatgläsern durch Erhöhung des Anteils an Netzwerkmodifizierer nicht-verbrückende Sauerstoffatome generiert und somit die Netzwerkonnektivität kontinuierlich erniedrigt. Phosphatgläser sind gut wasserlöslich und ungiftig. Sie eignen sich daher besonders gut für medizinische Anwendungen [52]. Durch Dotierung mit Silber kann zusätzlich eine antibakterielle Wirkung erzielt werden [53].

Als Netzwerkmodifizierer wurde im Rahmen dieser Arbeit Ag_2O eingesetzt. Die Zugabe eines Netzwerkmodifizierers führt zur Bildung von negativ geladenen Sauerstoffatomen an den Kettenenden des Netzwerkes und von positiv geladenen Silberionen, die im Glas mobil sind. Die ionische Leitfähigkeit eines solchen Glases basiert nur auf der Beweglichkeit der Silberionen, da die entgegengesetzt geladenen Sauerstoffatome im Netzwerk fixiert sind (Abb. 8).

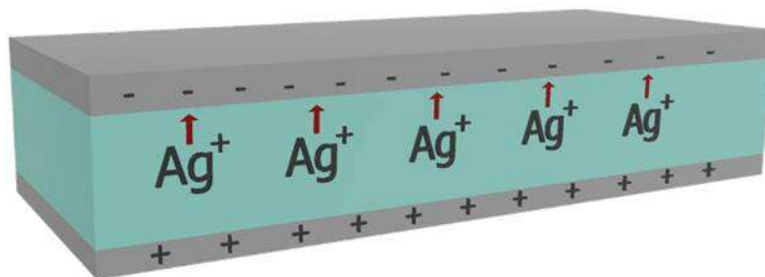


Abb. 8: Silberkationenleiter. Die ionische Leitfähigkeit wird nur durch die Mobilität der Silberkationen bestimmt, während die Anionen im Netzwerk fixiert sind.

Die Leitfähigkeit von reinem AgPO_3 liegt bei Raumtemperatur nur bei etwa 10^{-7} S/cm [54]. Durch eine Dotierung mit kristallinem AgI können Leitfähigkeiten erreicht werden, die bei gleicher Temperatur um mehrere Größenordnungen höher liegen.

In einem idealen Kristall liegen alle Ionen in einer periodischen Anordnung dicht gepackt vor. Es gibt daher wenig reguläre freie Plätze für mobile Ionen. Bei einer Temperatur oberhalb vom Nullpunkt bilden die Ionen Defekte in der Kristallstruktur. Eine sehr hohe ionische Leitfähigkeit wird erreicht, wenn eine hohe Anzahldichte von Defekten vorhanden ist und die mobilen Ionen dann über den kompletten Kristall delokalisiert sind. Eine solche „strukturelle Fehlordnung“ besitzt zum Beispiel AgI in der α -Phase [55]. Bei Temperaturen unterhalb von 147°C wandelt sich α -AgI in den deutlich weniger leitfähigen β -Zustand um [56] und ist daher bei kein guter Leiter bei Raumtemperatur. Die hochleitfähige α -AgI-Phase kann aber in Form Mikrodomänen in Phosphat- und Boratgläsern stabilisiert werden [56]. Die Silberionen in den AgI-Mikrodomänen besitzen eine deutlich höhere Beweglichkeit als die Silberionen in der Glasmatrix. Durch eine Erhöhung des AgI-Gehaltes wird die Anzahldichte der AgI-Mikrodomänen erhöht, bis sich alle Mikrodomänen zu einem durchgängigen Makrocluster in der Glasmatrix verbunden haben [54, 57, 58].

2.1.2 IONENLEITENDE KERAMIKEN UND GLASKERAMIKEN

Keramiken [45, 59] sind in der Regel anorganische, nicht-metallische Werkstoffe, die im Unterschied zu Gläsern einen hohen kristallinen Anteil besitzen. Hergestellt werden Keramiken im Allgemeinen durch (a) Zerkleinern der Edukte zu einem feinen Pulver, (b) Pressen des Pulvers in die gewünschte Form und (c) Sintern der Keramik bei hohen Temperaturen. Bei dem Festphasensinterungsprozess wird das feine Pulver unter Wärmezufuhr durch Diffusion in einen kristallinen Festkörper umgewandelt. Die Keramik besteht dann aus kleinen Kristalliten (Körnern), die durch Korngrenzflächen voneinander getrennt sind.

Glaskeramiken [45, 59] sind Festkörper mit einem kristallinen und einem amorphen Anteil. Sie werden durch kontrollierte Nachkristallisation eines Ausgangsglases bei einer bestimmten Temperatur hergestellt. Bei der kontrollierten Nachkristallisation bilden sich zunächst bei einer bestimmten Temperatur Kristallisationskeime aus (Abb. 9 oben), die dann zu Kristalliten

heranwachsen (Abb. 9, Mitte) und letztlich eine Kristallstruktur in der Glaskeramik ausbilden (Abb. 9 unten).

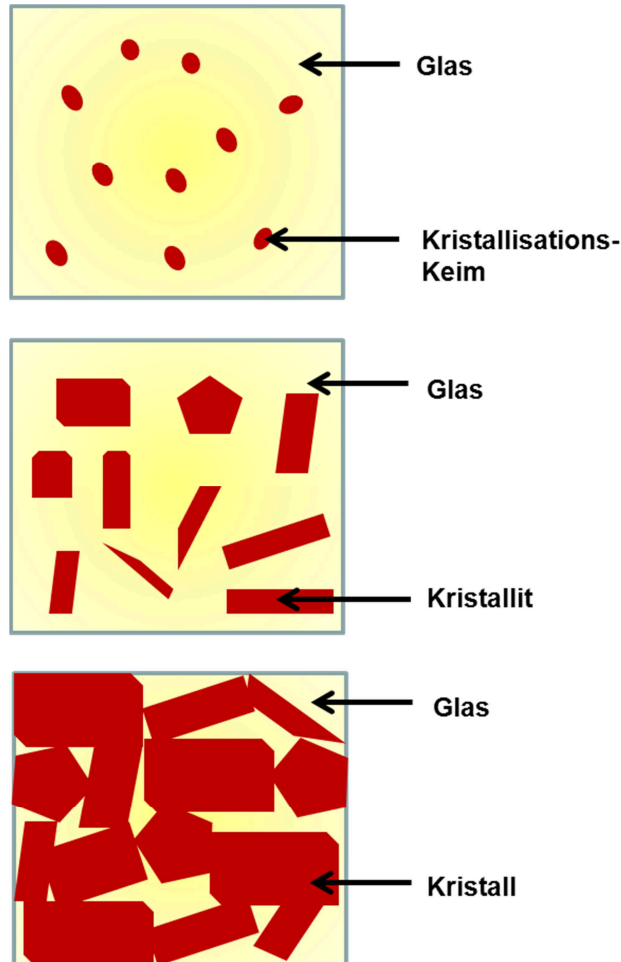


Abb. 9: Herstellung einer Glaskeramik durch Nachkristallisation eines Ausgangsglases nach [59]. Bei der Nachkristallisation bilden sich zunächst Kristallisationskeime (oben) aus, die dann zu Kristalliten heranwachsen (Mitte) und schlussendlich eine Kristallstruktur mit Körnern und Korngrenzen (unten) ausbilden.

Bei der Herstellung einer Glaskeramik spielt die Zusammensetzung des Ausgangsglases, das bestimmte Kriterien zur Nachkristallisation, wie beispielsweise einen niedrigen thermischen Expansionskoeffizienten, ausreichende Viskosität etc., erfüllen muss, eine signifikante Rolle. Glaskeramiken haben gegenüber Keramiken den Vorteil, dass sie bedingt durch den amorphen Glasanteil eine deutlich niedrigere Porosität besitzen [59].

Für die technische Anwendung als Festelektrolyte in Batterien oder ähnlichen Anwendungen sind beispielsweise die in dieser Arbeit verwendeten hochleitfähigen Glaskeramiken mit NASICON-

(engl.: *Na Superionic conductor*) Struktur prädestiniert. Der Prototyp der NASICON-Struktur ist das $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, dessen Kristallstruktur [60] in Abb. 10. gezeigt ist.

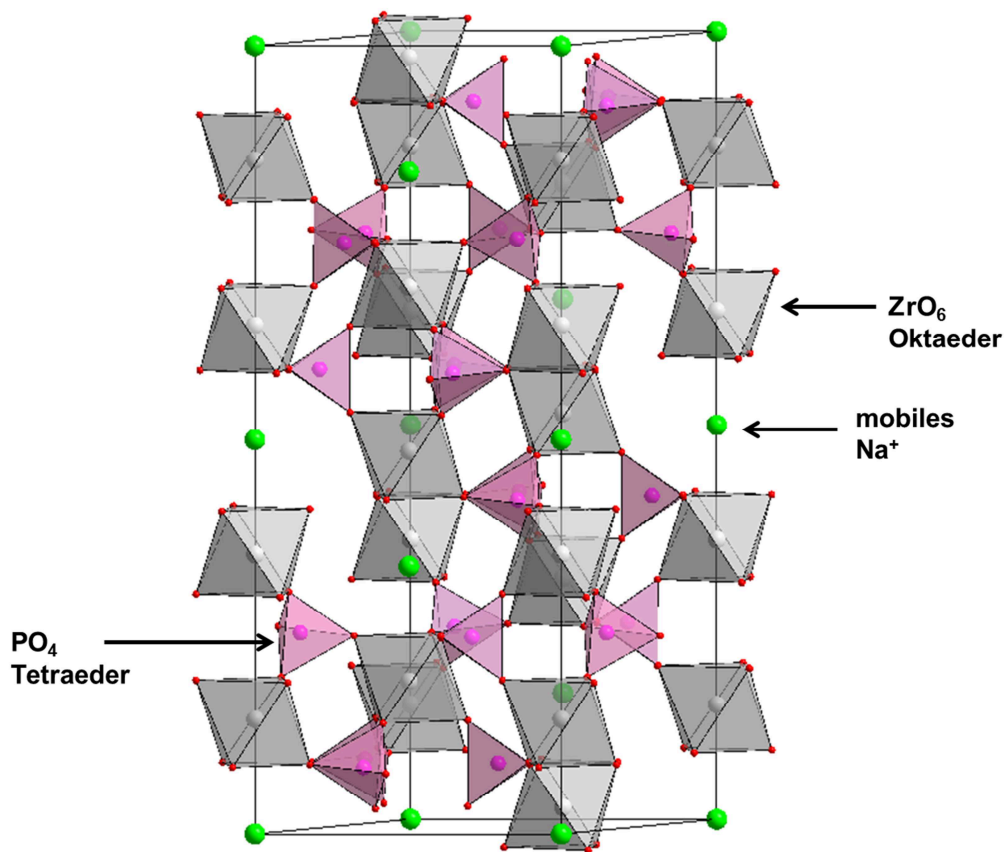


Abb. 10: Kristallstruktur von $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ nach Hong [60]

Die Elementarzelle enthält zwei ZrO_6 Oktaeder und drei PO_4 Tetraeder und kann daher mit der Strukturformel $[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]^-$ beschrieben werden. Die NASICON-Kristallstruktur besteht aus einem kovalent verbundenen Netzwerk mit eckenverknüpften ZrO_6 Oktaedern und PO_4 Tetraedern [61]. Die ZrO_6 Oktaeder und PO_4 Tetraeder bilden dabei drei-dimensional verbrückte „Ionenkanäle“ mit unterschiedlich großen Zwischenräumen, über die die Natriumionen delokalisiert sind. Die hohe Flexibilität des Netzwerkes erlaubt die Besetzung der Na, Zr und P Plätze durch verschiedenste andere Ionen. Anstatt Natrium können andere einwertige Ionen wie beispielsweise Li^+ eingesetzt werden. Das Zirkonium wird häufig durch Ti^{4+} oder auch teilweise

durch dreiwertiges Al^{3+} substituiert sowie der Phosphor durch Si^{4+} ersetzt. Aluminium-dotierte Keramiken mit der generellen Zusammensetzung $[\text{Li}_{(1+x)}\text{Al}_{(x)}\text{Ti}_{(2-x)}(\text{PO}_4)_3]$ (LATP) erreichen ionische Leitfähigkeiten bis zu $3 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ [17]. Häufig liegen die Gesamtleitfähigkeiten von (Glas-) Keramiken des LATP-Typs nicht höher als 10^{-4} S/cm , obwohl die Kornleitfähigkeit weit größer ist. *Mariappan et al.* [62] haben die Kornleitfähigkeit und die Korngrenzenleitfähigkeit einer Keramik des LATP-Typs näher untersucht. Sie kamen zu dem Ergebnis, dass die Korngrenzenleitfähigkeit bei Raumtemperatur etwa eine Größenordnung unter der Kornleitfähigkeit liegt und die Gesamtleitfähigkeit der Keramik dominiert. Sie konnten außerdem zeigen, dass die Aktivierungsenergie der Korngrenzen größer ist als die der Körner und der erhöhte Widerstand der Korngrenzen nicht auf einem rein geometrischen Effekt durch eine erniedrigte Kontaktfläche der Korngrenzen basiert.

2.2 ELEKTROCHEMISCHE DOPPELSCHICHTEN IN FESTKÖRPERIONENLEITERN

Legt man an einen Kationenleiter eine Gleichspannung an, so bilden sich an der Kathode und Anode elektrochemische Doppelschichten aus. Die Kationen wandern zur Kathode, während gleichzeitig die Anode an positiven Ladungen verarmt und somit die fixierten negativen Ladungen im Überschuss sind (Abb. 11).

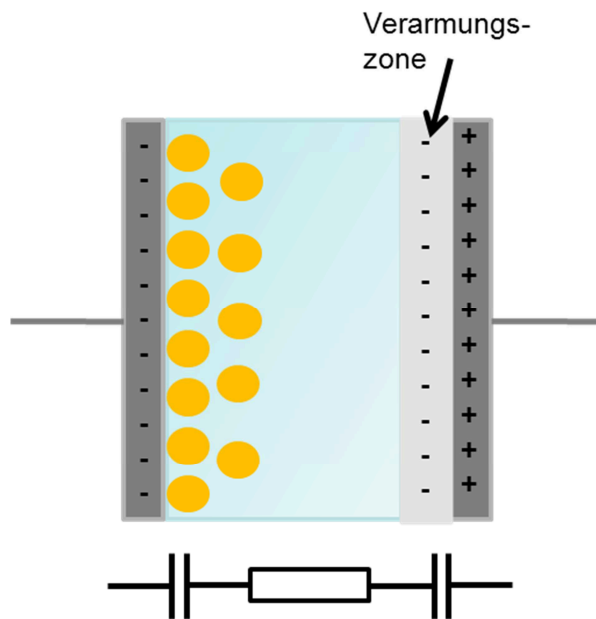


Abb. 11: elektrochemischer Doppelschichtkondensator mit einem Kationenleiter als Elektrolyt. Die Kationen bilden eine elektrochemische Doppelschicht an der Kathode aus, während die positive Überschussladung an der Anode durch die fixierten negativen Überschussladungen im Netzwerk kompensiert wird.

Die beiden Doppelschichten an Kathode und Anode kann man als hintereinandergeschaltete Kondensatoren betrachten, die durch einen Widerstand (Elektrolyt) voneinander getrennt sind. Die Gesamtkapazität C_{total} setzt sich reziprok aus Kathoden- C_{Kath} und Anodenkapazität C_{An} zusammen,

$$C_{\text{total}} = \left(\frac{1}{C_{\text{Kath}}} + \frac{1}{C_{\text{An}}} \right)^{-1} \quad (2)$$

wobei die kleinere Kapazität die Gesamtkapazität dominiert.

Im Fall von verdünnten Elektrolyten kann die Doppelschicht mit Hilfe des *Gouy-Chapman-Stern* Modells [63-65] erklärt werden. Dieses Modell beschreibt die Doppelschicht als eine Kombination aus einer starren Schicht (Helmholtz-Schicht) und einer diffusen Schicht (*Gouy-Chapman*-Schicht) wie in Abb. 12 schematisch gezeigt ist.

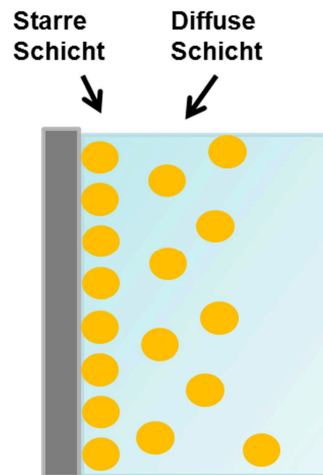


Abb. 12: Doppelschicht-Modell nach Gouy-Chapman-Stern. Die Doppelschicht kann als eine Kombination aus starrer Helmholtz- und diffuser Gouy-Chapman-Schicht betrachtet werden.

Die *Helmholtz*-Schicht ist eine starre an der Elektrode fest gebundene Schicht von Ionen, die die Überschussladungen der Elektrode teilweise kompensieren. Die Schichtdicke wird durch den effektiven Radius der Ionen r_{eff} beschrieben. Die *Gouy-Chapman* Schicht ist hingegen diffus und über mehrere Ionenlagen ausgedehnt. Es werden zusätzlich thermische Bewegungen der Ionen, die als punktförmig und statistisch verteilt definiert sind, berücksichtigt. Der Potentialabfall ist in dieser Schicht exponentiell. Die *Debye*-Länge L_D ist diejenige charakteristische Länge, bei der das Potential auf das $1/e$ fache abgefallen ist [64].

Die Gesamtkapazität an einer Elektrode C_{DL} setzt sich reziprok aus der *Helmholtz*-Kapazität C_H und der *Gouy-Chapman*-Kapazität C_{GC} zusammen. Sie ist proportional zur Permittivität des Vakuums ϵ_0 , sowie der relativen Permittivität des Elektrolyten ϵ_{eff} und umgekehrt proportional zum effektiven Ionenradius r_{eff} sowie zur *Debye*-Länge L_D

$$C_{DL} = \left(\frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \right)^{-1} = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{eff}}{r_{eff} + L_D} \quad (3)$$

Die Gesamtkapazität kann bei niedrigen Ionenkonzentrationen maximal den Wert der *Helmholtz*-Kapazität erreichen, der wiederum durch den effektiven Radius der Ionen limitiert ist. Das *Gouy-Chapman-Stern*-Modell basiert auf *Mean-Field*-Ansätzen [66], die keine gute Beschreibung der Doppelschichten in Festkörperelektrolyten mit sehr hohen Ionenkonzentrationen liefern. *Mean-Field*-Ansätze berücksichtigt nicht das Eigenvolumen der Teilchen, welches eine unbegrenzte Ansammlung von Ionen an der Elektrode verhindert. Weiterhin werden auch Wechselwirkungen zwischen den Teilchen, die insbesondere bei stark konzentrierten Elektrolyten eine Rolle spielen, vernachlässigt. *Shklovskii* et al. [67, 68] haben daher einen neuen Ansatz zur Beschreibung von Doppelschichten vorgeschlagen, der nicht auf *Mean-Field*-Ansätzen beruht, sondern von diskreten Ionen ausgeht, die stark mit der Metalloberfläche der Elektrode wechselwirken. Ein an die Metalloberfläche angrenzendes Kation führt eine elektronische Polarisierung der Metalloberfläche herbei und wird dabei von der resultierenden Spiegelladung auf der Metalloberfläche angezogen. Bei kleinen Ionen ist die attraktive Wechselwirkung Ion/Spiegelladung vom Betrag her deutlich größer als die thermische Energie, sodass sich kompakte Dipole aus Ion und Spiegelladung ausbilden (Abb. 13).

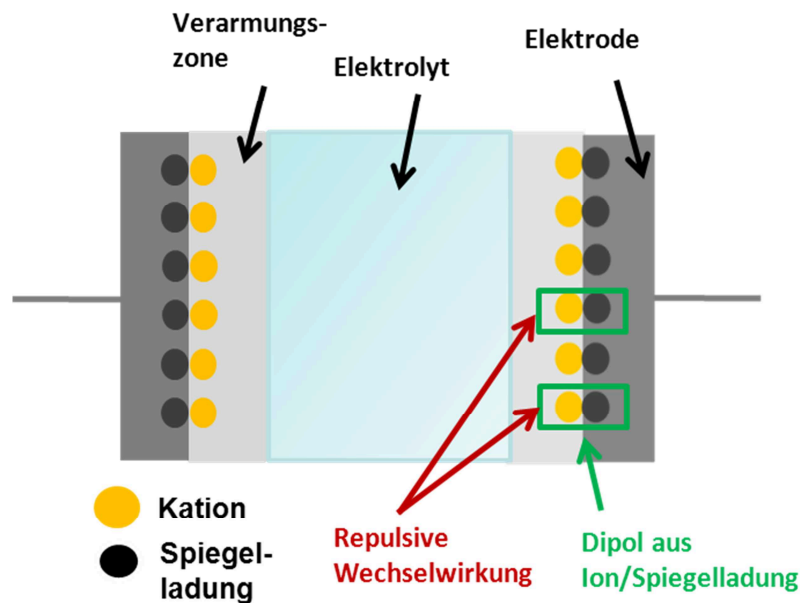


Abb. 13: Adsorption der mobilen Kationen durch ihre Spiegelladungen an den ungeladenen Elektroden nach [67, 68]. Die Anordnung der adsorbierten Kationen und Spiegelladungen bildet einen zwei-dimensionalen Wigner-Kristall [69] bedingt durch die repulsive Wechselwirkungen.

Bei niedrigen Temperaturen ist die Dipol-Dipol-Repulsion zwischen den adsorbierten Ionen und Spiegelladungen vom Betrag her ebenfalls deutlich größer als die thermische Energie, sodass sich die adsorbierten Ionen zu einer Monoschicht an der Elektrode formieren. Die Adsorption der Kationen an den Elektroden bewirkt zwecks Elektroneutralität die Ausbildung von Verarmungszonen mit negativer Überschussladung zwischen den Elektroden und dem Elektrolyten. Die Gesamtkapazität C_{ges} entspricht im spannungslosen Fall der Hälfte der identischen Anoden- und Kathodenkapazitäten (vgl. Gleichung (1)) und wird im niedrigen Temperaturbereich nur durch die repulsiven Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Ionen und Spiegelladungen limitiert. Sie kann daher deutlich höhere Werte erreichen als durch *Mean-Field*-Theorien vorausgesagt wird. Sobald die Elektroden durch Anlegen einer äußeren Spannung aufgeladen werden, wandern die Kationen von der Anode zur Kathode. Durch die Abnahme der Kationenkonzentration an der Anode nehmen die Dipol-Dipol-Abstoßung an der Anode ab und die Anodenkapazität zu. Für die Kathode gilt der umgekehrte Fall. Bei einer kritischen Spannung divergiert die Anodenkapazität, sodass die Gesamtkapazität nur von der Kathode limitiert wird und somit ihr Maximum erreicht. Unterhalb der kritischen Spannung findet die Überführung der Ladungen von einer Elektrode zur anderen ohne ein Anwachsen der

Verarmungszonen statt. Wird die kritische Spannung überschritten, ist die Anode vollständig verarmt, sodass der weitere Ladungstransport mit dem sehr energieaufwändigen Anwachsen der Verarmungsschicht unter der Anode einhergeht. Die Gesamtkapazität wird oberhalb der kritischen Spannung durch die Dicke der Verarmungszone zwischen Anode und Elektrolyt bestimmt und ist daher geringer [67, 68].

2.3: ASYMMETRISCHE ELEKTROCHEMISCHE MESSMETHODEN AN FESTKÖRPERIONENLEITERN

Elektrochemische Messungen an Flüssigkeiten werden in der Regel im Drei-Elektroden-Aufbau [70] durchgeführt. Das Potential der zu untersuchenden Arbeitselektrode wird gegenüber einer Bezugselektrode gemessen. Der Stromkreis wird durch die Gegenelektrode geschlossen, sodass die Bezugselektrode selbst nicht stromdurchflossen ist. Ihr Potential bleibt daher während der Messung unverändert und stellt den Referenzpunkt dar. Die Integration einer Bezugselektrode zwischen Arbeits- und Gegenelektrode ist allerdings in einem Festkörperelektrolyten mit erheblichen technischen Problemen verbunden. Eine Alternative zum Drei-Elektroden-Aufbau stellt der Zwei-Elektroden-Aufbau mit unterschiedlich großen Flächen von Arbeits- und Gegenelektrode (asymmetrische Elektrodenkonfiguration) dar. In diesem Fall findet der Spannungsabfall hauptsächlich an der kleinen Elektrode statt und es wird keine Bezugselektrode zur Bestimmung der elektrochemischen Prozesse benötigt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Kapazitätsmessungen in einer asymmetrischen Elektrodenkonfiguration durchgeführt [71]. Die Flächen der aufgesputterten Elektroden unterschieden sich dabei um den Faktor 50 bis 100. Die Kapazität der kleinen Elektrode war in diesem Fall deutlich kleiner als die der Gegenelektrode und bestimmte somit die gemessene Gesamtkapazität in der asymmetrischen Elektrodenkonfiguration. Auf diese Weise konnte zwischen Kathoden- und Anodenkapazität unterschieden werden.

Weit höhere Flächenunterschiede zwischen Arbeits- und Gegenelektrode konnten durch die Verwendung einer leitfähigen Rasterkraftmikroskop (engl.: *Atomic Force Microscope* AFM) - Spitze als Arbeitselektrode in Kombination mit einem Impedanzspektrometer erzielt werden [72, 73]. Diese Methode garantiert nicht nur einen vernachlässigbaren Spannungsabfall an der Gegenelektrode, sondern auch eine hohe Ortsauflösung im Bereich des Spitzendurchmessers. Ortsaufgelöste Messungen sind insbesondere bei heterogenen Materialien zur elektrochemischen Charakterisierung von lokalen Prozessen von signifikanter Bedeutung. Durch die kleine Geometrie der AFM-Spitze gibt es jedoch erhebliche Unterschiede zu makroskopischen Spektren, die im folgenden Abschnitt 2.3.1 erläutert werden.

2.3.1 KOPPLUNG VON IMPEDANZSPEKTROSKOPIE MIT RASTERKRAFTMIKROSKOPIE

Bei der nanoskopischen Impedanzspektroskopie wird eine leitfähige AFM-Spitze als Arbeitselektrode für elektrochemische Messungen eingesetzt. Die Gegenelektrode wird entweder auf dieselbe Probenseite oder auf die gegenüberliegende Probenunterseite aufgesputtert. Durch Kopplung des Rasterkraftmikroskopes mit einem Impedanzanalysator kann die gewünschte Spannung zwischen Probe und Spitze generiert werden, wie in Abb. 14 schematisch gezeigt ist.

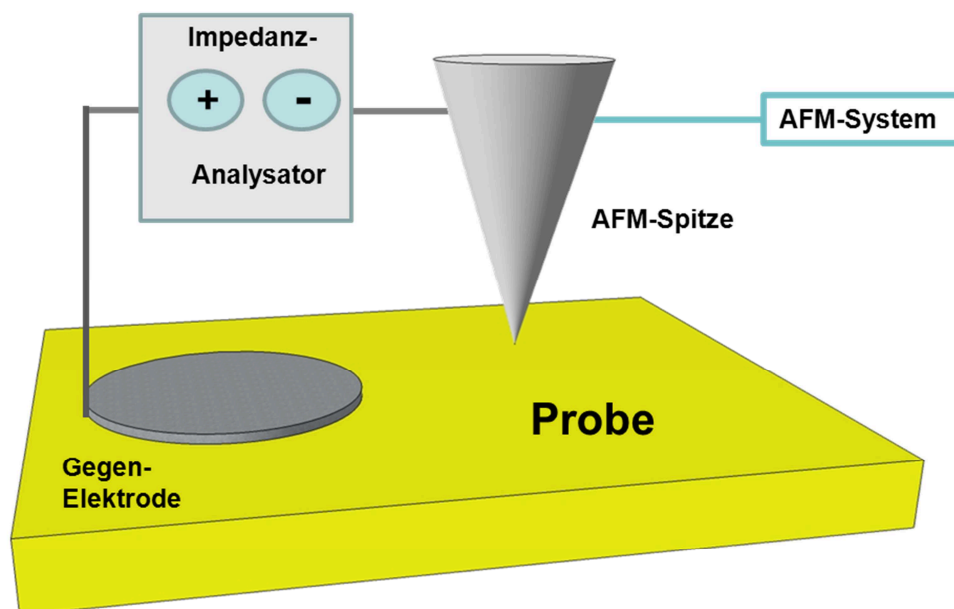


Abb. 14: Schematischer Messaufbau für nanoskopische Impedanzspektroskopie. Hierbei wird ein Rasterkraftmikroskop mit einem Impedanzspektrometer gekoppelt. Die AFM-Spitze dient sowohl als topographischer Sensor als auch als lokale Elektrode.

Bei dem in Abb. 14 gezeigten Messaufbau dient die leitfähige AFM-Spitze demnach sowohl als topographischer Sensor als auch als Nanoelektrode, wobei die theoretische Ortsauflösung vom Spitzendurchmesser limitiert wird. Insbesondere bei heterogenen Materialien spielen nanoskopische Messungen eine bedeutende Rolle, da sie zusätzliche Informationen über die Leitfähigkeit einzelner Phasen liefern können. Ein weiterer bedeutender Vorteil ist die Ersparnis einer Bezugselektrode, die bei makroskopischen Messungen benötigt wird. Durch die Größenunterschiede zwischen der AFM-Spitze (Durchmesser ca. 10 nm) und der Gegenelektrode

(Durchmesser ca. 1 mm), kann davon ausgegangen werden, dass die Spannung vollständig an der AFM-Spitze abfällt und daher die elektrochemische Messung dominiert.

Wie können nun die nanoskopischen Messergebnisse skaliert und mit makroskopischen Messungen verglichen werden? O'Hayre et al. [74] haben für eine AFM-Spitze in Kontakt mit einer leitfähigen Probe folgenden Äquivalentschaltkreis vorgeschlagen (Abb. 15):

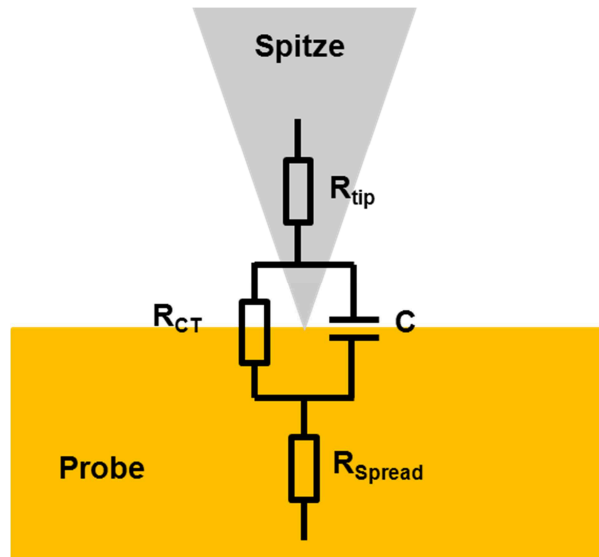


Abb. 15: Äquivalentschaltkreis für eine leitfähige AFM-Spitze in Kontakt mit einer ionenleitenden Probe nach [74].

R_{tip} ist der Widerstand der Spitze, der bei einer leitfähigen Spitze vernachlässigbar ist. C ist die Doppelschichtkapazität zwischen Probe und Spitze, die insbesondere bei Ionenleitern eine entscheidende Rolle spielt. R_{CT} ist im Falle einer ionenleitenden Probe ein Charge-Transfer-Widerstand, über den die Doppelschichtkapazität kurzgeschlossen werden kann. R_{spread} ist der Ausbreitungswiderstand (engl.: *spreading resistance*), der den lokalen Probenwiderstand widerspiegelt und somit für lokale Leitfähigkeitsbestimmungen relevant ist. Für eine kreisförmige Mikro- oder Nanoelektrode kann der korrespondierende Probenwiderstand R_{spread} mit der *Spreading-Resistance-Formel* aus dem Elektrodenradius r und der spezifischen Probenleitfähigkeit σ_{dc} berechnet werden [41] (vgl. Abschnitt 1):

$$R_{Spread} = \frac{1}{4 \cdot r \cdot \sigma_{dc}} \quad (1).$$

Unter der Annahme, dass der Charge-Transfer-Widerstand R_{CT} hoch ist und der Spitzenwiderstand R_{tip} vernachlässigbar, so kann der Äquivalentschaltkreis aus Abb. 15 zu einer Serienschaltung aus lokalem Probenwiderstand R_{spread} und Doppelschichtkondensator C_{DL} vereinfacht werden. Nimmt man eine für Ionenleiter typische flächennormierte Doppelschichtkapazität von $C_{DL}^{spez} \approx 10 \mu F/cm^2$ sowie eine spezifische Probenleitfähigkeit von $\sigma_{dc} \approx 10^{-5} S/cm$, würde sich bei einem Spitzenradius von 100 nm, folgende Ladezeit τ_{DL} der Doppelschicht [73] ergeben:

$$\tau_{DL} = R_{spread} \cdot C_{DL} \approx 3 \cdot 10^{10} \Omega \cdot 3 \cdot 10^{-17} F \approx 10^{-6} s \quad (4)$$

Das bedeutet, dass die Impedanzspektren unterhalb einer Frequenz von 1 MHz vollständig von Elektrodenpolarisationseffekten (EP) dominiert sind und keine Stromantwort messbar ist (Abb. 16 rote durchgezogene Linie).

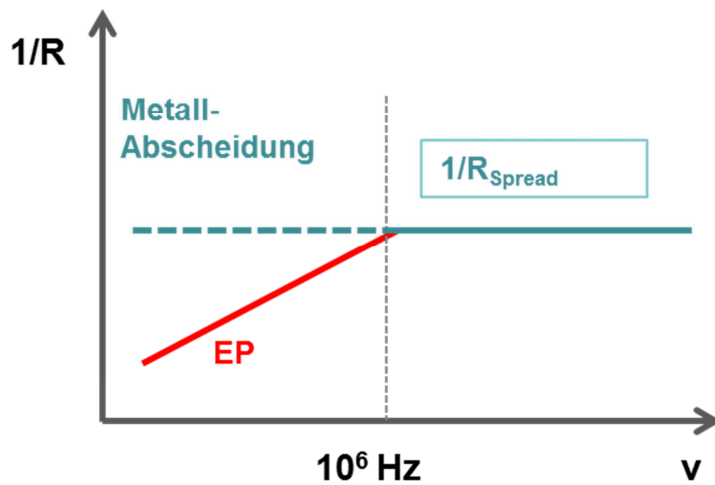


Abb. 16: Frequenzabhängiges Impedanzspektrum schematisch gezeigt. Durch Metallabscheidung wird die Doppelschichtkapazität kurzgeschlossen und der lokale Probenwiderstand R_{spread} kann bestimmt werden.

Werden nun bei ausreichend hoher Spannung Metallionen aus der Probe an der AFM-Spitze abgeschieden, so wird die Doppelschichtkapazität über den Charge-Transferwiderstand Widerstand R_{CT} kurzgeschlossen. Der Äquivalentschaltkreis (Abb. 15) vereinfacht sich in diesem Fall zu einer Serienschaltung aus Charge-Transfer-Widerstand R_{CT} und lokalem

Probenwiderstand R_{spread} . Bei sehr gutem Kontakt zwischen Probe und Spitze dominiert dann R_{spread} den Gesamtwiderstand (Abb. 16 grüne gestrichelte Linie).

Bei der Skalierung des lokalen Probenwiderstandes R_{spread} nach Formel (3) ist zu berücksichtigen, dass an der AFM-Spitze abgeschiedene Metallpartikel selbst wiederum unter bestimmten Bedingungen als *in-situ* Nanoelektrode fungieren können (Abb. 17). Dieser Aspekt wird im nachfolgenden Abschnitt 2.3.2 näher erläutert.

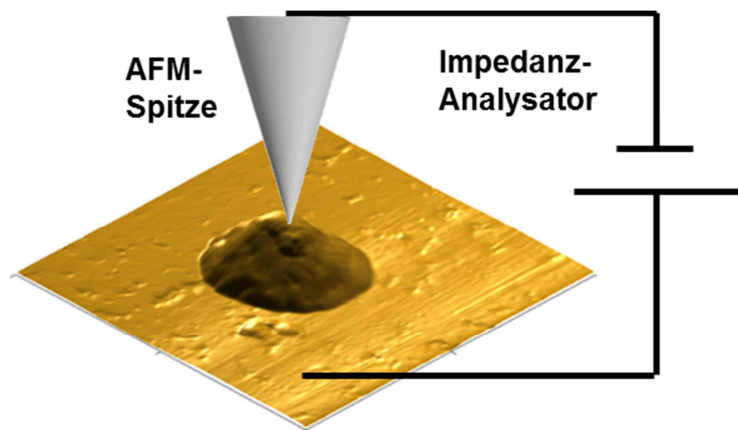


Abb. 17: Lithiumabscheidung an einer negativ geladenen AFM-Spitze.

Bei heterogenen Ionenleitern spielen elektrochemische Prozesse in unterschiedlichen Phasen eine signifikante Rolle im Hinblick auf ein detaillierteres Verständnis der makroskopischen Leitfähigkeit [37-41, 75]. Piarristeguy et al. [40] haben Korrelationen von makroskopischen und lokalen Leitfähigkeiten an phasenseparierten Ag-Ge-Se Gläsern mit unterschiedlichem Gesamtsilbergehalt untersucht. Die Gläser bestehen aus einer hochleitfähigen silberreichen und einer niedrigleitfähigen silberarmen Phase, und die makroskopische Leitfähigkeit nimmt ab einem bestimmten Gesamtsilbergehalt von etwa 10 at-% sprunghaft zu. Um den Zusammenhang der makroskopischen Leitfähigkeit und den lokalen Leitfähigkeiten der einzelnen Domänen zu untersuchen, haben die Autoren AFM-basierte Strom-Spannungskurven an der silberreichen Phase von Ag-Se-Ge-Gläsern mit variierendem Gesamtsilbergehalt aufgenommen. Aus den Strom-Spannungskurven haben sie den jeweiligen Ausbreitungswiderstand R_{spread} mittels Linearanpassung ermittelt und mit dem makroskopischen Ausbreitungswiderstand verglichen. Die Autoren zeigen, dass die sprunghafte Zunahme der makroskopischen Leitfähigkeit durch die Zunahme der Leitfähigkeit der silberreichen Phase selbst bestimmt wird. Der nanoskopisch

gemessene Ausbreitungswiderstand lag allerdings etwa eine Größenordnung über dem nach Formel (1) berechneten makroskopischen Ausbreitungswiderstand. Der Grund für die Abweichung ist unklar. *Layson* et al. [38] haben AFM-basierte Impedanzspektren an Polyelektrolytfilmen aus Lithiumtriflat gelöst in Polyethylenoxid aufgenommen. Die Autoren konnten die hochleitfähige amorphe Phase und die niedrigleitfähige kristalline Phase separat messen. Die nanoskopische Leitfähigkeit wurde auch hier mit Hilfe der *Spreading Resistance* Formel (1) unter Verwendung des AFM-Spitzenradiuses skaliert und mit der makroskopischen Leitfähigkeit verglichen. Ähnliche Studien wurden auch von *Bhattacharyya* et al. [39] an Polyelektrolytfilmen veröffentlicht. Die Autoren konnten zeigen, dass die hochleitfähigen amorphen Bereiche bei Raumtemperatur nicht perkolieren und die makroskopische Leitfähigkeit der der niedrigleitfähigen Phase entspricht. Bei höherer Temperatur, wenn der Polyelektrolytfilm vollständig amorph ist, entspricht die makroskopische Leitfähigkeit der der hochleitfähigen amorphen Phase. Für die Skalierung der nanoskopischen Impedanzmessungen wurde auch hier die *Spreading Resistance* Formel, allerdings für einen hemisphärischen Punktkontakt, verwendet und der Radius der AFM-Spitze einbezogen.

Bei den genannten Studien, die auf nanoskopischen Impedanzmessungen an Ionenleitern basieren [38, 39, 75], stellt sich die Frage, wie die oben bereits ausführlich diskutierte Doppelschichtbildungsproblematik verhindert wurde. *Bhattacharyya* et al. [39] vermuteten, dass die Lithiumionen in die Goldbeschichtung der leitfähigen AFM-Spitzen eingelagert werden und sich Lithium-Gold-Legierungen ausbilden. Die Diffusion der Lithiumionen in die Goldbeschichtung würde zu hohen Pseudokapazitäten, einhergehend mit sehr hohen Ladezeiten, führen. Die Impedanz der Probe wäre somit im Bereich unterhalb von 1 MHz zu messen. Allerdings liegt das Potential der Lithiuminterkalation in Gold im Bereich von 0 bis 0.5 V gegenüber Li^+/Li [76, 77], weshalb nicht zu erwarten ist, dass der Interkalationsprozess ohne eine zusätzliche negative Gleichspannung stattfindet. In Anbetracht der Bedeutung von nanoskopischen Gleichstrom- und Wechselstrommessungen an Ionenleitern sind grundlegende Studien der lokalen elektrochemischen Prozesse an der Grenzfläche zwischen leitfähiger AFM-Spitze und Probenoberfläche von immenser Wichtigkeit.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher systematisch untersucht, unter welchen experimentellen Bedingungen nanoskopische Ionenleitfähigkeiten zuverlässig messbar und mit den

makroskopischen Leitfähigkeiten vergleichbar sind. Dazu wurden klassische elektrochemische Messmethoden [78], wie beispielsweise Impedanzspektroskopie [79-81], Chronoamperometrie [82] oder Cyclovoltammetrie [81, 83] mit Rasterkraftmikroskopie [84, 85] kombiniert und die Anwendbarkeit der *Spreading Resistance* Formel (1) systematisch überprüft. Vergleichbare Studien sind bisher nicht literaturbekannt. Als Modellsysteme wurden lithium- und silberionenleitende Festelektrolyte verwendet. Vor und nach jeder elektrochemischen Messung wurde die Topographie der Oberfläche im Semikontaktmodus (engl.: *Tapping-Mode*) [84, 86] bestimmt. In diesem Modus rastert die an einem Federbalken (engl.: *Cantilever*) befestigte AFM-Spitze die Probenoberfläche ab, während sie in der Nähe der Resonanzfrequenz oszilliert und die Probe dabei immer wieder leicht berührt. Die topographische Bildgebung beruht auf einer Frequenzverschiebung, die durch Wechselwirkungen zwischen Probe und Spitze verursacht wird. Um den abgeschiedenen Metallpartikel nach der elektrochemischen Messung auf dem topographischen Bild zu identifizieren, werden sehr glatte Oberflächen benötigt. Durch Polieren der Glasoberflächen mit feinkörniger Diamantpaste (0,25 µm) wurde in der Regel eine durchschnittliche Rauheit der Oberfläche von unter 5 nm erreicht. Bei sehr weichen Gläsern konnte die durchschnittliche Rauheit trotz analoger Poliertechnik nicht unter 10 nm gesenkt werden. Die elektrochemischen Messungen selbst wurden im Kontaktmodus [84, 86] mit konstanter Höhe (engl.: *constant height mode*) oder konstanter Kraft (engl.: *constant force mode*) auf einem Punkt der Probe durchgeführt. Die Höhe des an der AFM-Spitze abgeschiedenen Metallpartikels konnte *in-situ* mit einer sehr hohen Empfindlichkeit detektiert werden. Im Kontaktmodus mit konstanter Höhe nahm während des Partikelwachstums die Auslenkung des Federns immer weiter zu. Im Kontaktmodus mit konstanter Kraft wurde der Abstand von Spitze und Probe kontinuierlich nachregelt, sodass die Spitze mit einer konstanten Kraft auf den wachsenden Partikel drückte.

2.3.2 METALLABSCHIEDUNG AN FESTELEKTROLYTEN UND IN-SITU ELEKTRODEN

Damit die abgeschiedenen Metallpartikel selbst wiederum ideal als *in-situ* Elektroden fungieren, muss der Grenzflächenwiderstand zwischen Elektrolyt und Metallpartikel möglichst gering sein. Die Metallabscheidung oder –auflösung geht in der Regel mit morphologischen Veränderungen der Grenzflächen Metall/Elektrolyt einher [55, 87] wie in Abb. 18 für einen makroskopischen Messaufbau gezeigt ist.

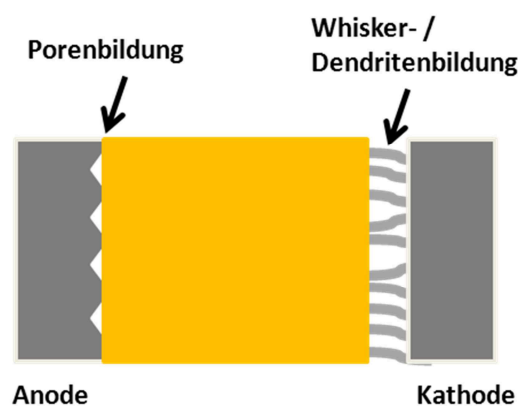


Abb. 18: Morphologische Veränderungen an der Grenzfläche Metall/Elektrolyt nach [55]. An der Anode kommt es durch die Auflösung des Metalls zur Porenbildung, während an der Kathode durch Metallabscheidung Dendriten oder Whisker entstehen.

Im Unterschied zu Flüssigelektrolyten sind Festelektrolyte zu viskos um sich den morphologischen Veränderungen der Oberfläche anzupassen. Es kommt daher möglicherweise zu einer Abnahme der Kontaktfläche von Elektrode/Elektrolyt und somit zur Erhöhung des Grenzflächenwiderstandes. Eine solche morphologische Veränderung kann an der Kathode durch Dendriten- oder Whiskerbildung des abgeschiedenen Metalls bzw. an der Anode durch Porenbildung im sich auflösenden Metall auftreten. Es erscheint naheliegend, dass der mechanische Druck, der auf eine (poröse) Grenzfläche ausgeübt wird, ebenfalls entscheidende Auswirkungen auf den Grenzflächenwiderstand haben kann. In dieser Arbeit wurden daher AFM-Spitzen mit sehr hohen Federkonstanten ($> 10 \text{ N/m}$) eingesetzt [55].

Neben den morphologischen und mechanischen Effekten führen auch chemische Instabilitäten des Elektrolyten gegenüber dem abgeschiedenen Metallpartikel zu einer deutlichen Erhöhung des Grenzflächenwiderstandes. Insbesondere die in dieser Arbeit verwendete LIC-GC ist nicht stabil

gegenüber metallischem Lithium. In dieser Arbeit wurden daher systematische Untersuchungen zur Funktionsweise der abgeschiedenen Metallpartikel als *in-situ* Elektroden durchgeführt sowie Wechselstrom- und Gleichstrommethoden entwickelt, die eine Steuerung der Metallabscheidung ermöglichen.

Ein verbessertes Verständnis der elektrochemischen Metallabscheidung, insbesondere der Lithium-Abscheidung, spielt nicht nur im Hinblick auf die Verwendung der Metallpartikel als lokale Elektroden eine Rolle, sondern erlangt auch für Batterieanwendungen eine wichtige Bedeutung. Bei Batterieanwendungen verursacht die kathodische Abscheidung von metallischem Lithium diverse praktische Probleme wie Sicherheitsrisiken und eine Verminderung der Speicherkapazität [11, 13]. Wird metallisches Lithium als Anodenmaterial in Batterien verwendet, scheidet sich dendritisches Lithium während des Ladeprozesses ab. Ein Durchwachsen der Dendrite von Kathode zu Anode erzeugt einen Kurzschluss und kann eine (lokale) Überhitzung der Zelle hervorrufen. Wird dann der relativ niedrige Schmelzpunkt von metallischem Lithium überschritten, kann es zu einem Kontakt zwischen dem leicht entflammaren Elektrolyten und dem hoch reaktiven Lithium kommen und die Zelle geht explosionsartig durch (engl.: *thermal Runaway*). Wenn die Dendrite mechanisch brechen, steht das entsprechende Lithium nicht mehr zur anodischen Auflösung zur Verfügung, weshalb die Speicherkapazität der Batterie sinkt. Aus diesem Grund werden häufig Interkalationsmaterialien anstatt metallisches Lithium als Anodenmaterialien verwendet [11, 13].

3. ZUSAMMENFASSUNG

Im **ersten Teil** dieser Arbeit wurden potentialabhängige Grenzflächenkapazitäten an der Grenzfläche von silberionenleitenden Gläsern und Platinelektroden impedanzspektroskopisch untersucht. Ein detailliertes Verständnis der elektrochemischen Grenzschichten dient zur Gestaltung und Weiterentwicklung von elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren. Durch einen asymmetrischen Messaufbau mit stark unterschiedlichen Elektrodenflächen konnte die Kapazität an der kleinen Elektrode jeweils individuell bestimmt werden. Die potentialabhängige Anodenkapazität zeigte bei einer bestimmten kritischen Spannung ein schwach ausgeprägtes Maximum und fiel bei höheren Spannungen ab. Die Kathodenkapazität wies ein deutlich stärker ausgeprägtes Maximum bei einer höheren kritischen Spannung auf. Mit Hilfe von numerischen Rechnungen konnte demonstriert werden, dass das stark ausgeprägte Maximum der Kathodenkapazität das Maximum der Gesamtkapazität im symmetrischen Fall verursachte. Die experimentellen Ergebnisse in der asymmetrischen Elektrodenkonfiguration zeigen deutliche Unterschiede zu den theoretischen Berechnungen von *Shklovskii* et al [67, 68].

Im **zweiten Teil** der Arbeit wurden lokale elektrochemische Prozesse an verschiedenen silberionenleitenden Gläsern und einer lithiumionenleitenden Glaskeramik (LIC-GC) mit Hilfe einer elektrisch leitfähigen AFM-Spitze untersucht. Erst nach Überschreiten einer kritischen kathodischen Spannung folgte eine Stromantwort, die auf Metallabscheidung zurückzuführen war. Die abgeschiedenen Silberpartikel zeigten eine dendritische Struktur [88, 89], deren exakte laterale Fläche schwer zu bestimmen war, während die abgeschiedenen Lithiumpartikel sehr kompakt waren.

Es wurde eine *in-situ* Methode entwickelt, die den kathodisch geflossenen Strom mit den geometrischen Parametern (lateraler Radius und vertikale Höhe) des wachsenden Lithiumpartikels korreliert und deren Zeitabhängigkeiten bestimmt. Es konnte gezeigt werden, dass bei einer lokalen chronoamperometrischen Messung oberhalb der kritischen Spannung sowohl Strom als auch Radius und Höhe des wachsenden Lithiumpartikels Wurzelfunktionen der Zeit sind. Der Radius war allerdings signifikant größer als die Höhe, was auf langsamere

Diffusion des Lithiums im Metallpartikel im Vergleich zur Diffusion auf der Probenoberfläche hindeutet.

Mittels verschiedener elektrochemischer Analysemethoden wurde überprüft, ob die abgeschiedenen Metallpartikel als *in-situ* Elektroden fungieren und somit die lokale Leitfähigkeit in einem Festkörperionenleiter detektieren können. Dazu wurden die lokalen Leitfähigkeiten nach der *Spreading Resistance* Formel (1) mit dem lateralen Radius des abgeschiedenen Metallpartikels skaliert und mit der makroskopischen spezifischen Leitfähigkeit verglichen. Die lokalen und makroskopischen spezifischen Leitfähigkeiten stimmten für die Silbergläser bereits bei kathodischen Spannungen unterhalb von -1 V sehr gut überein. Die auf den Silbergläsern abgeschiedenen Silberpartikel eignen sich daher ideal als Nanoelektroden. Bei der LIC-GC hingegen, wichen die lokalen spezifischen Leitfähigkeiten von den makroskopischen spezifischen Leitfähigkeiten bei niedrigen Spannungen um etwa zwei Größenordnungen ab. Die Ursache dieser enorm hohen Abweichung ist vermutlich die Bildung einer resistiven Schicht zwischen der LIC-GC Oberfläche und dem abgeschiedenen Lithiumpartikel bedingt durch die Instabilität der LIC-GC Oberfläche gegenüber metallischem Lithium. Die auf der LIC-GC abgeschiedenen Lithiumpartikel eignen sich daher nicht als lokale Elektroden.

Um bandförmige Silberelektroden auf der Silberglasoberfläche abzuscheiden, wurden Linien mit scharfen Kanten auf der Glasoberfläche mittels Laserablation erzeugt. Die Silberabscheidung wurde von einem Punkt aus in der Linie selbst oder unmittelbar daneben initiiert und setzte sich an den scharfen Kanten der Linien fort, sodass zwei Silberbänder entstanden sind. Bei einer Pulsdauer zwischen 0,5 und 1 s und einer kathodischen Spannung im Bereich von $-0,5\text{ V}$ bis -1 V waren die Silberbänder typischerweise $50\text{ }\mu\text{m}$ lang und $1\text{ }\mu\text{m}$ hoch. Die lokal abgeschiedenen Silberbänder eignen bandförmige Nano- oder Mikroelektroden.

4. SUMMARY

In the first part of this thesis, potential-dependent capacitances of the interface between silver-ion conducting glasses and ion-blocking Pt electrodes were measured by means of impedance spectroscopy. A detailed study of the electrode polarisation behaviour at individual electrodes offers perspectives for improved modifications of double layer capacitors. An asymmetric electrode configuration with highly dissimilar electrode areas on both faces of the sample enabled the determination of the capacitance at the small area electrode. The potential-dependent anode capacitance shows a weak maximum and drops significantly at higher potentials. The cathode capacitance exhibits a more pronounced maximum at higher critical bias voltages. Using a numerical procedure, it could be demonstrated that the pronounced cathode maximum is responsible for the maximum in the total capacitance observed in measurements with symmetrical electrode configuration. The experimental anode and cathode capacitances show significant deviations from the theoretical predictions by *Shklovskii* and coworkers [67, 68].

In the second part of this thesis, local electrochemical processes at the interface were investigated at different silver ion conducting glasses and at a lithium ion conducting glass ceramic (LIC-GC) using an electrical conductive AFM-tip. When a critical cathodic voltage was exceeded, a current response due to metal particle formation could be detected at the tip. The dendritic structure [88, 89] of the deposited silver particles caused difficulties in the exact determination of the lateral particle area. In contrast to the silver particles, the lithium particles exhibited a compact structure.

An *in-situ* method for studying the particle growth mechanism by simultaneously monitoring the reduction current and the geometric parameters of the growing particle was developed. In addition, a quantitative study of the time dependence of the particle growth was performed. It could be shown that the current, height and lateral radius were square-root-functions of the time. The lateral radius was 2-3 times larger than the height indicating that the vertical particle growth was hindered, possibly due to slow lithium diffusion in the metallic particle.

Using different electrochemical methods of analysis, it was checked whether the metallic particle can act as *in-situ* electrode for measuring the local ionic conductivity of a solid state ion conductor. Using the *spreading resistance* formula (1), the local admittance was scaled with the

lateral radius of the deposited metal particle. For silver ion conducting glasses, the local and macroscopic conductivities were in good agreement for cathodic voltages even below -1 V implying that the silver particles work perfectly as *in-situ* electrodes. In contrast, lithium particles deposited on a LIC-GC exhibited a local conductivity which was about two orders of magnitude lower than the macroscopic conductivity. This is most likely due to the fact that the LIC-GC is not stable against metallic lithium, so that a resistive layer is formed at the interface of the LIC-GC surface and the metallic lithium particle. The lithium particles deposited on the LIC-GC surface are therefore not suitable as local electrodes.

In order to deposit silver band electrodes, the silver glass surface was modified with tracks with sharp edges using a laser ablation technique. Metallic silver was then deposited with a negatively charged AFM tip from one point along the border of the tracks, and thereby band-like silver structures were obtained. When negative voltage pulses of -0.5 to -1 V with duration of 0.5 to 1 s were applied to the tip, silver bands with lateral extensions of about $50\text{ }\mu\text{m}$ and an average height of about $1\text{ }\mu\text{m}$ were obtained. The deposited silver bands offer perspectives for the application as nano- or microelectrodes.

5. KUMULATIVER TEIL

Der kumulative Teil der Dissertation enthält eine Zusammenfassung und Diskussion der wichtigsten Ergebnisse aus den jeweiligen Veröffentlichungen sowie eine Darlegung des Eigenanteils. Die Graphiken wurden übersetzt und teilweise nachbearbeitet. Um die Übereinstimmung mit den Veröffentlichungen zu gewährleisten, wurde die angloamerikanische Zahlenformatierung verwendet. (Die Urheberrechte liegen bei den jeweiligen Fachzeitschriften). Eine detaillierte Beschreibung und Diskussion der Experimente sowie weitere Literatur sind in den jeweiligen Veröffentlichungen nachzulesen.

J. Kruempelmann, C. R. Mariappan, C. Schober, B. Roling, “Electrochemical double layers at the interface between glassy electrolytes and platinum: Differentiating between the anode and cathode capacitance”, *Physical Review B* 82 (2010) 224203.

J. Kruempelmann, M. Balabajew, M. Gellert, B. Roling, “Quantitative nanoscopic impedance measurements on silver-ion conducting glasses using atomic force microscopy combined with impedance spectroscopy”, *Solid State Ionics* 198 (2011) 16-21.

J. Kruempelmann, D. Dietzel, A. Schirmeisen, C. Yada, F. Rosciano, B. Roling, “Nanoscale electrochemical measurements on a lithium-ion conducting glass ceramic: In-situ monitoring of the lithium particle growth”, *Electrochemistry Communications* 18 (2012) 74-77.

J. Kruempelmann, H. Reinhardt, C. Yada, F. Rosciano, N. Hampp, B. Roling, “AFM tip-induced metal formation on laser-structured and on unstructured surfaces of solid state ionic conductors”, *Solid State Ionics* 234 (2013) 46-50.

5.1 ELEKTROCHEMISCHE DOPPELSCHICHTEN AN DER GRENZFLÄCHE VON GLASARTIGEN ELEKTROLYTEN UND PLATIN: UNTERSCHIEDUNG DER ANODEN- UND KATHODENKAPAZITÄT

Physical Review B 82 (2010) 224203

“Electrochemical double layers at the interface between glassy electrolytes and platinum: Differentiating between the anode and cathode capacitance”

J. Kruempelmann, C. R. Mariappan, C. Schober and B. Roling

Im Rahmen dieser Arbeit wurden potentialabhängige Doppelschichtkapazitäten an der Grenzfläche von silberionenleitenden Gläsern und Platinelektroden impedanzspektroskopisch untersucht.

Mariappan et al. [90] haben bereits potentialabhängige Grenzflächenkapazitäten von natriumionenleitenden Ca-Phosphatgläsern zwischen zwei symmetrischen Platinelektroden untersucht. Ihre Ergebnisse zeigten folgende Charakteristika: Die Grenzflächenkapazität war bei niedrigen Gleichspannungen unter 100 mV potentialunabhängig, durchlief bei ca. 1 V ein Maximum und fiel bei höheren Spannungen drastisch ab. Die Ergebnisse stimmen qualitativ gut mit der Theorie von Shklovskii [67, 68] (vgl. Abschnitt 2.2) für die symmetrische Elektrodenkonfiguration überein. Um Informationen über die Grenzflächenkapazitäten an individuellen Elektroden zu bekommen, wurden in dieser Arbeit potentialabhängige Impedanzmessungen an silberionenleitenden Gläsern zwischen zwei blockierenden Platinelektroden durchgeführt, deren Flächen sich um den Faktor 50 bis 100 unterschieden. Die Kapazität der kleinen Elektrode war in diesem Fall deutlich kleiner als die der Gegenelektrode und bestimmte somit die gemessene Gesamtkapazität in der asymmetrischen Elektrodenkonfiguration. Auf diese Weise konnte zwischen Kathoden- und Anodenkapazität unterschieden werden. Der potentialabhängige Verlauf der Anodenkapazität (rote Kurve) und Kathodenkapazität (schwarze Kurve) in asymmetrischer Elektrodenkonfiguration ist in Abb. 19 gezeigt.

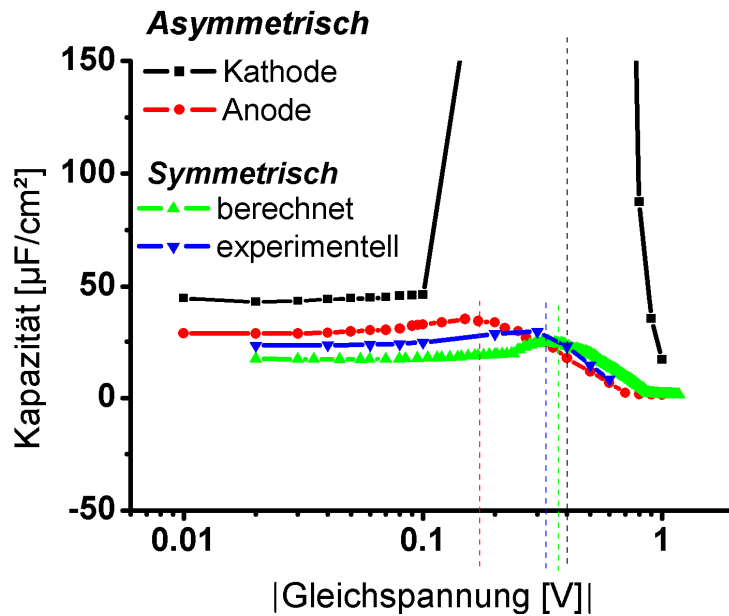


Abb. 19: Vergleich zwischen experimentell bestimmter Kapazität in der symmetrischen Elektrodenkonfiguration (blaue Kurve) und numerisch aus Anoden- (rote Kurve) und Kathodenkapazität (schwarze Kurve) berechneter Gesamtkapazität (grüne Kurve).

Die Anoden- und Kathodenkapazitätsverläufe zeigen folgende qualitative Charakteristika: (i) bei niedrigen Gleichspannungen unter 100 mV tritt ein potentialunabhängiges Kapazitätsplateau auf, wobei die Kathodenkapazität höher liegt als die Anodenkapazität. In diesem Potentialbereich sollten Anoden- und Kathodenkapazität theoretisch identisch sein. Die Unterschiede im Experiment sind auf mögliche Ursachen wie unterschiedliche Oberflächenrauheit oder elektrischer Kontakt zwischen Glasoberfläche und Elektrode zurückzuführen. (ii) Die Anoden- und Kathodenkapazitätskurven zeigen bei der jeweiligen kritischen Spannung ein Maximum (gestrichelte Linien) und fallen bei Überschreiten der kritischen Spannung drastisch ab. Das Maximum der Kathode tritt bei einer höheren kritischen Spannung auf und ist viel stärker ausgeprägt als das der Anode. Es ist anzunehmen, dass der extreme Anstieg der Kathodenkapazität auf *faradaysche* Prozesse mit hohen Pseudokapazitäten wie die Silberreduktion zurückzuführen ist.

Aus den Einzelbeiträgen der potentialabhängigen Anodenkapazität $C_{\text{An}}(U_{\text{An}})$ und Kathodenkapazität $C_{\text{Kath}}(U_{\text{kath}})$ konnte die potentialabhängige Gesamtkapazität $C_{\text{total}}(U_{\text{An}}+U_{\text{Kath}})$ numerisch berechnet werden (Abb. 19 grüne Kurve).

$$C_{\text{total}}^{-1} = (U_{\text{An}} + U_{\text{Kath}}) = C_{\text{An}}^{-1} (U_{\text{An}}) + C_{\text{Kath}}^{-1} (U_{\text{Kath}}) \quad (5)$$

Zum Vergleich ist auch die experimentell bestimmte Kapazitätskurve in der symmetrischen Elektrodenkonfiguration gezeigt (Abb. 19 blaue Kurve), die eine hohe Übereinstimmung mit der berechneten Kapazitätskurve zeigt. Aus den Berechnungen ergibt sich, dass das Maximum der Gesamtkapazität im symmetrischen Fall durch das ausgeprägte Maximum der Kathodenkapazität verursacht wird. Der reziproke Beitrag der Kathodenkapazität ist in diesem Fall vernachlässigbar und die Gesamtkapazität wird explizit von der Anodenkapazität bestimmt.

Die experimentellen Ergebnisse unterscheiden sich deutlich von den theoretischen Voraussagen des *Nicht-Mean-Field*-Ansatzes von *Shklovskii* [67, 68] (vgl. Abschnitt 2.2). Die Theorie unterscheidet zwischen einem niedrigen Temperaturbereich und einem mittleren Temperaturbereich. Im niedrigen Temperaturbereich sind die Energie der Dipol/Dipol-Abstoßungen und die Energie der Anziehung der adsorbierten Ionen von ihren Spiegelladungen vom Betrag her größer als die thermische Energie. Die adsorbierten Ionen formen unter diesen Voraussetzungen an den Elektroden einen zwei-dimensionalen *Wigner*-Kristall [69]. Bei einer kritischen Spannung, wenn die Anode fast vollständig an Kationen verarmt ist, kommt es zu einer Divergenz der Anodenkapazität, welche das Maximum der Gesamtkapazität im symmetrischen Fall verursacht. Im mittleren Temperaturbereich ist die Energie der Dipol/Dipol-Wechselwirkungen kleiner und die Energie der Anziehung der adsorbierten Ionen von ihren Spiegelladungen vom Betrag her größer als die thermische Energie. Die adsorbierten Ionen formen dann ein Ionen-Gas anstelle eines *Wigner*-Kristalls und die Kapazität wird von Entropieeffekten anstellen von Dipol/Dipol-Wechselwirkungen bestimmt. Die Theorie sagt in diesem Temperaturbereich ein Maximum der Gesamtkapazität voraus, wenn keine äußere Spannung anliegt.

Die Experimente wurden in einem Temperaturbereich durchgeführt, in welchem die Energie der Dipol-Dipol-Repulsion geringfügig niedriger war als die thermische Energie. Die Theorie von *Shklovskii* zeigt weder für den niedrigen noch mittleren Temperaturbereich eine Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Im Experiment wurde die Kathode bei höheren Gleichspannungen nicht-blockierend und es kam zu faradayschen Prozessen, die in der Theorie nicht berücksichtigt werden.

Diskussion des Eigenanteils

Die hier vorgestellten Messdaten an silberionenleitenden Gläsern wurden im Rahmen einer Bachelorarbeit [91] von Herrn Christoph Schober unter meiner experimentellen und fachlichen Betreuung erhalten. Ich leitete dazu die experimentelle Durchführung und wissenschaftliche Auswertung der Messergebnisse an. Die Konzeption und Durchführung der Experimente wurden von mir in Abstimmung mit Herrn Prof. Roling erarbeitet. Ich führte die experimentellen Vorarbeiten zu diesem Projekt selbstständig durch. Herrn Dr. C. R. Mariappan steuerte eigenständig sämtliche Messergebnisse bzgl. der natriumionenleitenden Gläser bei und übernahm die theoretischen Berechnungen der Gesamtkapazität aus den experimentell bestimmten Beiträgen von Anoden- und Kathodenkapazität (Abb. 19 grüne Kurve). Die Erstellung des Manuskriptes wurde hauptsächlich von mir übernommen, wobei auch Teile von Herrn Dr. C. R. Mariappan und Herrn Prof. Roling verfasst wurden. Ich übernahm die wissenschaftliche Korrespondenz mit der Fachzeitschrift *Phys. Rev. B* eigenständig. Herr Prof. Roling hat als Ideengeber an der Arbeit mitgewirkt und Korrekturarbeiten durchgeführt.

5.2 QUANTITATIVE NANOSKOPISCHE IMPEDANZMESSUNGEN AN SILBER-IONEN LEITENDEN GLÄSERN MITTELS RASTERKRAFTMIKROSKOPIE KOMBINIERT MIT IMPEDANZSPEKTROSKOPIE

Solid State Ionics 198 (2011) 16-21

“Quantitative nanoscopic impedance measurements on silver-ion conducting glasses using atomic force microscopy combined with impedance spectroscopy”

J. Kruempelmann*; M. Balabajew, M. Gellert, B. Roling

In dieser Arbeit wurden nanoskopische Impedanzmessungen (vgl. Abschnitt 2.3.1) an drei Silber-Ionen leitenden Phosphatgläsern mit unterschiedlichem AgI Gehalt durchgeführt. Nicht dotiertes Silberphosphatglas (Glas I-0) hatte mit 10^{-7} S/cm die niedrigste Leitfähigkeit bei Raumtemperatur. Durch eine Dotierung mit 10 mol-% AgI (Glas I-10) wurde die Leitfähigkeit auf 10^{-6} S/cm bzw. mit 20 mol-% AgI (Glas I-20) auf 10^{-5} S/cm erhöht. Für die nanoskopischen Impedanzmessungen wurde eine leitfähige AFM-Spitze als Arbeitselektrode verwendet, die mit dotiertem Diamant beschichtet war. Die Gegenelektrode aus Platin oder Gold wurde auf derselben Probenseite des Glases mit einer Fläche von etwa 1 mm^2 aufgesputtert. Durch die sehr kleine Kontaktfläche der AFM-Spitze dominierten Elektrodenpolarisationseffekte den Frequenzbereich der nanoskopischen Impedanzspektren unterhalb von etwa 1 MHz. Um die Doppelschichtkapazität kurzzuschließen, wurde die Silberabscheidung (vgl. Abschnitt 2.3.1.) an der AFM-Spitze durch Anlegen einer ausreichend hohen Wechselspannungen erzwungen.

Durch cyclovoltammetrische Messungen konnten die Oxidations/Reduktionsprozesse an der Grenzfläche von AFM-Spitze und Glasoberfläche näher untersucht werden. Dazu wurden die ladungsbasierten Volumina V_{Ladung} nach dem faradayschen Gesetz aus der geflossenen Ladung Q ermittelt

$$V_{\text{Ladung}} = \frac{|Q| \cdot M_{\text{Ag}}}{F \cdot \rho_{\text{Ag}}} \quad (6),$$

wobei F die *Faraday* Konstante, M die molare Masse sowie ρ die Dichte von Silber sind.

Die ladungsbasierten wurden (i) ausschließlich aus der im Reduktionszyklus geflossenen Ladung (V_{red}) sowie (ii) aus der im Reduktions- und Oxidationszyklus geflossenen Gesamtladung (V_{ges}) bestimmt und mit den topographischen Volumina der abgeschiedenen Silberpartikel verglichen (Abb. 20).

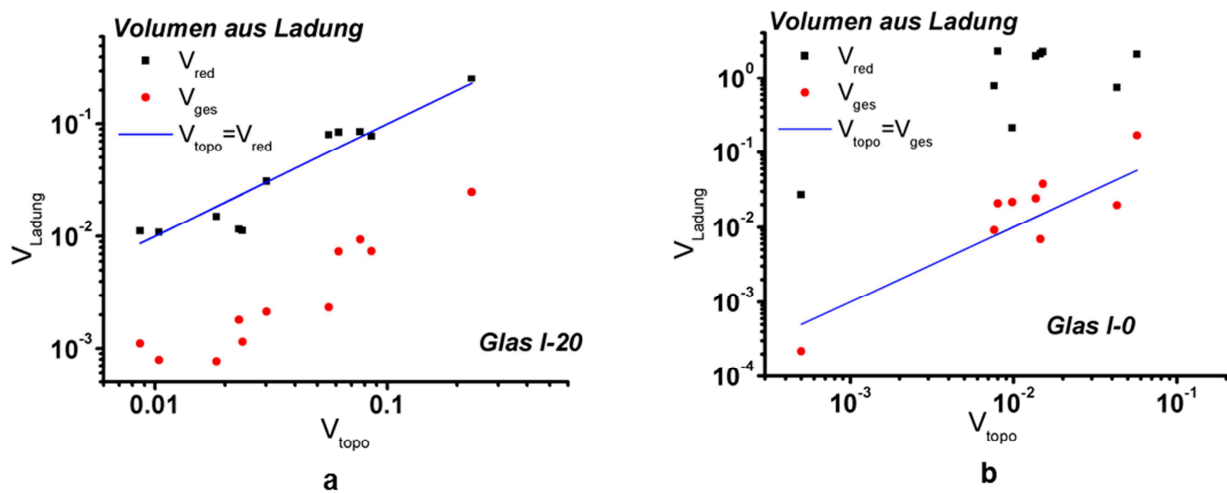


Abb. 20: Vergleich der ladungsbasierten Volumina (i) ausschließlich aus der im Reduktionszyklus geflossenen Ladung V_{red} (schwarze Punkte) und (ii) der geflossenen Gesamtladung V_{ges} (rote Punkte) mit dem topografisch ermittelten Volumen V_{topo} . (a) Für das I-20 Glas stimmen V_{topo} und V_{red} (blaue Linie) sehr gut überein. (b) Für das I-0 Glas stimmen V_{topo} und V_{ges} gut überein (blau Linie).

Die Übereinstimmung zwischen topographischem und dem ladungsbasiertem Volumen aus der Reduktionsladung V_{red} war für die AgI-haltigen Gläser hoch, sodass bei diesen Gläsern vermutlich Iodid anstelle von Silber im anodischen Zyklus oxidiert wurde. Bei dem nicht dotierten Silberphosphatglas (I-0 Glas) war hingegen die Übereinstimmung zwischen dem topographischem und dem theoretischen Volumen aus der Gesamtladung V_{ges} hoch, sodass bei nicht-dotierten Gläser das abgeschiedene Silber teilweise reoxidiert wurde.

Die Silberabscheidung konnte durch eine geeignete Wechselladungsamplitude und Frequenz sowie eine ausreichende Zahl an Zyklen kontrolliert werden. Die gemessene Admittanz nahm kontinuierlich mit zunehmender lateraler Partikelfläche zu, was auf eine Wirkungsweise der Partikel als *in-situ* Elektroden hindeutet. Um die Funktionsweise der Partikel als Elektroden systematisch zu überprüfen, wurde nach Beenden jeder Messung ein topographisches Bild des abgeschiedenen Silberpartikels aufgenommen und der laterale Radius r_{max} unter Annahme einer

kreisförmigen Fläche bestimmt. Die Silberpartikel waren sehr diffus, sodass die topographische Bestimmung des Radiuses deutlich erschwert war (vgl. Abb. 21 a).

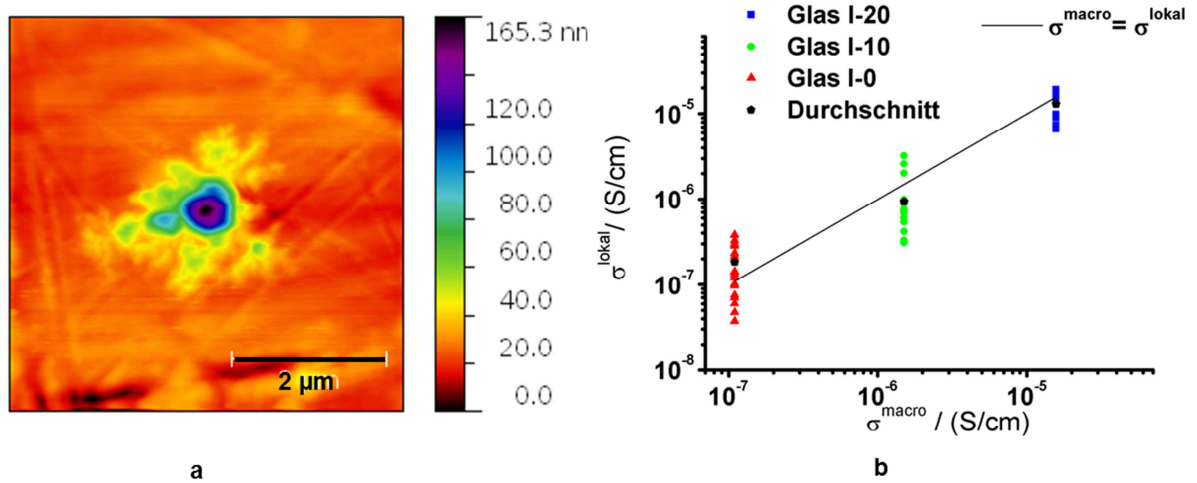


Abb. 21: (a) topographisches Bild eines diffusen Silberpartikels auf der Oberfläche des I-10 Glases. (b) Vergleich der lokalen spezifischen Leitfähigkeit des I-20 Glases (blaue Vierecke), des I-10 Glases (grüne Punkte) und des I-0 Glases (rote Dreiecke) mit der makroskopischen spezifischen Leitfähigkeit (schwarze Linie). Die schwarzen Fünfecke zeigen die Mittelwerte der lokalen spezifischen Leitfähigkeit.

Die dazugehörige gemessene Admittanz Y'_{max} wurde über die *Spreading Resistance* Formel (vgl. Abschnitt 2.3.1 Gleichung (1))

$$\sigma^{lokal} = \frac{1}{R_{spread} \cdot 4 \cdot r} = Y'_{max} \cdot \frac{1}{4 \cdot r_{max}} \quad (7)$$

mit dem lateralen Partikelradius skaliert. Die daraus erhaltene lokale spezifische Leitfähigkeit σ^{lokal} wurde mit der makroskopischen spezifischen Leitfähigkeit σ^{macro} des jeweiligen Glases verglichen (Abb. 21 b).

Wie aus Abb. 21 b hervorgeht, streuen die Werte der lokalen spezifischen Leitfähigkeit um die makroskopisch ermittelte spezifische Leitfähigkeit. Die Mittelwerte der spezifischen lokalen Leitfähigkeiten stimmen bei allen drei Gläsern sehr gut mit den makroskopischen spezifischen Leitfähigkeiten überein. Daraus folgt, dass die Silberpartikel als lokale Elektroden fungieren und die *Spreading Resistance* Formel (1) zur Skalierung der lokalen Admittanz mit dem Elektrodenradius anwendbar ist. Die starke Streuung der lokalen spezifischen Leitfähigkeiten ist

vermutlich auf die diffuse Form der abgeschiedenen Silberpartikel zurückzuführen, die eine exakte topographische Bestimmung des Radiuses erschwerte. Die Streuung der spezifischen lokalen Leitfähigkeiten waren bei Glas I-20 weit niedriger als bei den geringer dotierten I-10 und I-0 Gläsern. Eine wichtige Ursache war vermutlich die niedrigere Rauheit der I-20 Glasoberflächen, die eine genauere topographische Bestimmung der Partikelgröße ermöglichte.

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte Methode zur Bestimmung von lokalen Leitfähigkeiten ist nicht nur auf Silberionenleiter beschränkt, sondern kann auch auf andere Festkörperionenleiter mit ausreichender Ionenleitfähigkeit übertragen werden.

Diskussion des Eigenanteils

Die hier gezeigten Daten wurden während eines 6-wöchigen Forschungspraktikums von Herrn Michael Gellert gemeinsam mit mir erhoben und ausgewertet. Ich leitete im Rahmen dieses Projektes die experimentelle Durchführung und wissenschaftliche Auswertung der Messergebnisse an. Die Konzeption und Durchführung der Messreihen wurde von mir in Abstimmung mit Herrn Prof. Roling übernommen. Die experimentellen Vorarbeiten wurden teilweise von mir allein und teilweise im Rahmen einer von mir mitbetreuten Bachelorarbeit [92] von Herrn Marco Balabajew vorgenommen. Ich erstellte das Manuskript und übernahm die wissenschaftliche Korrespondenz mit der Fachzeitschrift *Solid State Ionics* selbständig. Herr Prof. Roling hat als Ideengeber an der hier vorgestellten Arbeit mitgewirkt und Korrekturarbeiten am Manuskript durchgeführt.

5.3 NANOSKOPISCHE ELEKTROCHEMISCHE MESSUNGEN AUF EINER LITHIUMIONENLEITENDEN GLAS-KERAMIK: IN-SITU STUDIE DES LITHIUMPARTIKEL-WACHSTUMS

Electrochemistry Communications 18 (2012) 74-77

“Nanoscale electrochemical measurements on a lithium-ion conducting glass ceramic: In-situ monitoring of the lithium particle growth”

Julia Kruempelmann*, Dirk Dietzel, Andre Schirmeisen, Chihiro Yada, Fabio Rosciano, Bernhard Roling

In dieser Arbeit wurden nanoskopische cyclovoltammetrische und chronoamperometrische Messungen an einer lithiumionenleitenden Glaskeramik (LIC-GC) von *Ohara* durchgeführt. Diese Glaskeramik zeichnet sich durch eine für feste Lithiumionenleiter sehr hohe Leitfähigkeit von 10^{-4} S/cm aus. Für die nanoskopischen elektrochemischen Messungen wurde eine leitfähige AFM-Spitze als Arbeitselektrode verwendet, die mit dotiertem Diamant beschichtet war. Die Gegenelektrode aus Platin oder Gold wurde auf derselben Probenseite der Keramik mit einer Fläche von etwa 1 mm^2 aufgesputtert (vgl. Abschnitt 2.3.1). Analog zu den nanoskopischen Impedanzmessungen an silberionenleitenden Gläsern konnte die Stromantwort bei den nanoskopischen cyclovoltammetrischen und chronoamperometrischen Messungen an der LIC-GC auf Lithium-Metallabscheidung (vgl. Einleitung, 2.3.2.) zurückgeführt werden. Im Unterschied zu der diffusen, häufig schwer definierbaren Form der Silberpartikel, waren die abgeschiedenen Lithiumpartikel eher kompakt.

Im Fokus der Untersuchungen stand der Wachstumsmechanismus der Lithium-Partikel an der AFM-Spitze. Das Volumen der Partikel konnte *in-situ* aus der geflossenen Ladung bestimmt werden, während die Höhe simultan durch die Regelungstechnik des Rasterkraftmikroskopes gemessen wurde (Abb. 22).

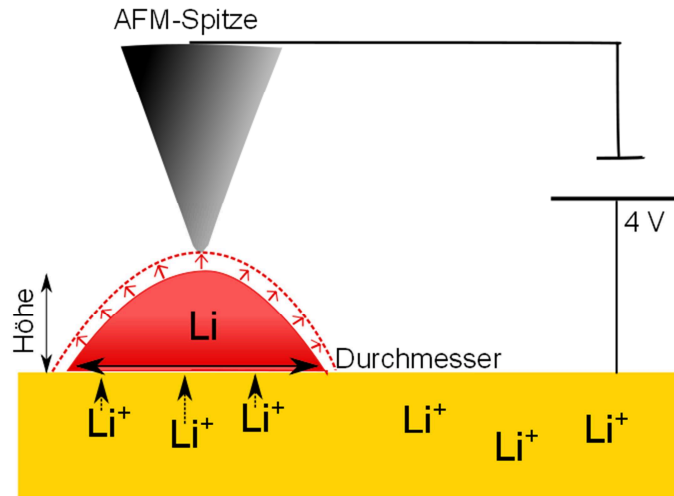


Abb. 22: Abscheidung eines Lithium-Metall-Partikels an einer negativ geladenen AFM-Spitze. Das Volumen wird aus der geflossenen Ladung bestimmt, während die Höhe simultan von der AFM-Regelungstechnik mitgemessen wird.

Unter der Annahme, dass die Form des abgeschiedenen Lithiumpartikels zwischen der eines Kegels und eines Zylinders liegt, kann das topographische Volumen V_{topo} mit

$$V_{\text{topo}} = K \cdot A \cdot h \quad (8)$$

beschrieben werden, wobei h die Höhe und A die laterale Fläche des Partikels sind. Der geometrische Faktor K sollte zwischen 1 und $1/3$ liegen. K wurde nach Beendigung der Messung aus dem topographischen Volumen V_{topo} , der topographischen Kontaktfläche A und der Höhe h für unterschiedliche Partikelvolumina bis zu $3 \mu\text{m}^3$ ermittelt. K streute im Bereich von 0.45 bis 0.6 und zeigte keine systematische Abhängigkeit von der Partikelgröße. Daher konnte die Annahme gemacht werden, dass K während einer Wachstumsmessung konstant blieb und somit die Kontaktfläche des wachsenden Partikels ebenfalls *in-situ* aus geometrischer Faktor, Höhe und Volumen ermittelt werden. Der laterale Radius r wurde aus der kreisförmigen Kontaktfläche A mit

$$r_{\text{lat}} = \sqrt{\frac{A}{\pi}} \quad (9)$$

bestimmt.

In Abb. 23 a ist ein Cyclovoltammogramm mit einer Scanrate von 200 mV/s an der LIC-GC gezeigt.

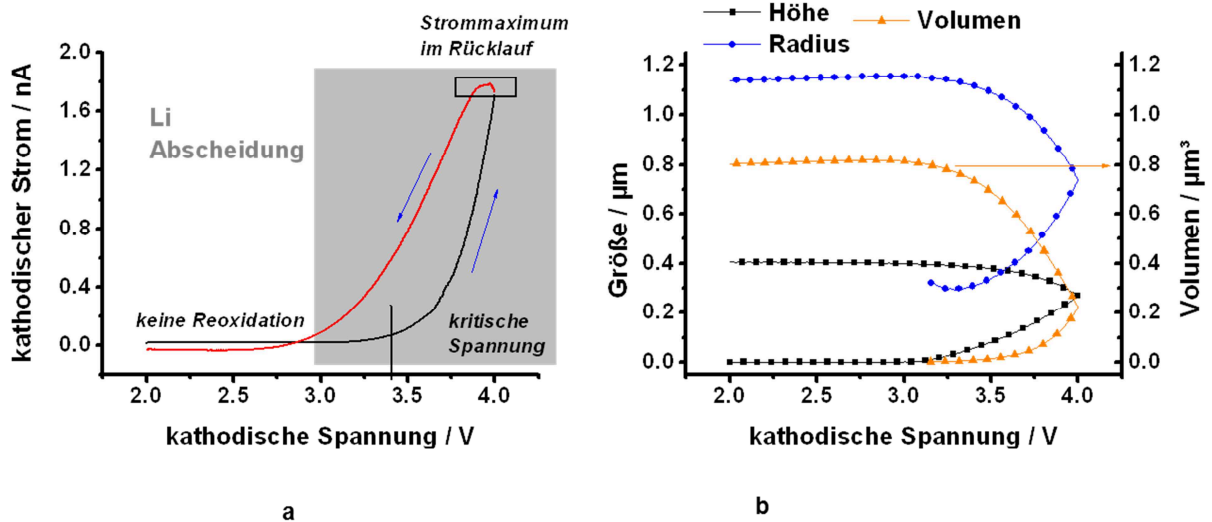


Abb. 23: (a) Lokales Cyclovoltammogramm auf der Ohara LIC-GC mit einer Scanrate von 200 mV/s. Die Scanrichtung ist mit Pfeilen markiert. Die kritische Spannung im Vorwärtsscan (schwarze Kurve) ist mit einer schwarzen Linie dargestellt. Das Strommaximum (Quadrat) tritt erst im Rückwärtsscan (rote Kurve) auf. Im Rückwärtsscan ist kein Reoxidationspeak erkennbar. (b) korrespondierende geometrische Faktoren wie Höhe (schwarze Kurve), Radius (blaue Kurve) und Volumen (orange Kurve) als Funktion der kathodischen Spannung für Vorwärts- und Rückwärtsscan gezeigt.

Die kritische Spannung, bei der die Lithium-Metall-Abscheidung beginnt, liegt bei ca. -3,4 V. Nach dem Überschreiten der kritischen Spannung steigt der Strom zunächst superlinear an und durchläuft ein Maximum im Rücklauf. In Abb. 23 b sind die korrespondierenden geometrischen Faktoren abgebildet. Oberhalb der kritischen Spannung nehmen Radius, Höhe und Volumen zu und steigen im Rücklauf weiter an. Unter der Annahme, dass die abgeschiedenen Lithiumpartikel als lokale Elektroden fungieren, führt das laterale Wachstum des Lithiumpartikels zu einer Vergrößerung der Elektrodenfläche und somit zu einem Strommaximum im Rücklauf. Die Höhe kann bereits über die hoch empfindliche AFM-Regelungstechnik detektiert werden, bevor ein signifikanter Strom fließt. Im Cyclovoltammogramm tritt kein Reoxidationspeak auf, was auf die Irreversibilität der Lithium-Metall-Abscheidung schließen lässt. Die Oxidation der Lithiumpartikeloberfläche bedingt durch die Umgebungsluft als Ursache für die Irreversibilität kann ausgeschlossen werden, da bei Vergleichsmessungen im UHV ebenfalls kein Reoxidationspeak aufgetreten ist.

Das Lithiumpartikelwachstum wurde auch chronoamperometrisch oberhalb der kritischen Spannung gesteuert. Dabei konnten Strom, Radius und Höhe als Wurzelfunktion der Zeit beschrieben werden. Der Radius war signifikant größer als die Höhe, was auf langsamere Diffusion des Lithiums im Metallpartikel im Vergleich zur Diffusion auf der Probenoberfläche hindeutet.

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte *in-situ* Methode ermöglicht sowohl die simultane Kontrolle des Partikelvolumens sowie der lateralen und vertikalen Parameter. Insbesondere für Nanoelektrodenanwendungen spielt die laterale Steuerung der Metallabscheidung eine signifikante Rolle. Die geometrische Form der Partikel wirkt sich direkt auf das von der Elektrode ausgehende elektrische Feld aus. Diese Methode ist nicht nur auf Lithiumionenleiter limitiert, sondern kann auch verschiedenste Festkörperionenleiter mit ausreichend hoher Leitfähigkeit angewendet werden.

Diskussion des Eigenanteils

Alle wissenschaftlichen Arbeiten wurden von mir durchgeführt mit Ausnahme von den Vergleichsmessungen im UHV. Diese Vergleichsmessungen wurden von Herrn Dr. Dirk Dietzel vorgenommen und sind in der vorliegenden Veröffentlichung nur erwähnt, aber nicht näher gezeigt. Alle untersuchten Proben wurden von der Firma *Toyota Motor Cooperation*, vertreten durch Herrn Dr. C. Yada und Herrn Dr. Fabio Rosciano, zur Verfügung gestellt. Ich erstellte das Manuskript und übernahm die wissenschaftliche Korrespondenz mit der Fachzeitschrift *Electrochemistry Communications* selbständig. Herr Prof. Roling, Herr Prof. Schirmeisen, Herr Dr. Yada und Herr Dr. Rosciano wirkten als Ideengeber mit und führten Korrekturarbeiten am Manuskript durch. Herr Prof. Roling übernahm die Betreuung des Projektes.

5.4 AFM-SPITZEN-INDUZIERTE METALL ABSCHIEDUNG AUF LASER-STRUKTURIERTEN UND UNSTRUKTURIERTEN FESTKÖRPERIONENLEITER OBERFLÄCHEN

Solid State Ionics 234 (2013) 46-50

“AFM tip-induced metal formation on laser-structured and on unstructured surfaces of solid state ionic conductors”

J. Kruempelmann*, H. Reinhardt, C. Yada, F. Rosciano, N. Hampp and B. Roling

In dieser Arbeit wurden Metallpartikel auf Festkörperionenleitern an einer negativ geladenen AFM-Spitze abgeschieden. Es wurde systematisch überprüft, ob die abgeschiedenen Metallpartikel als *in-situ* Elektrode zur Bestimmung der lokalen Leitfähigkeit an einem Festkörperionenleiter fungieren. Dazu wurden zunächst chronoamperometrische Messungen bei unterschiedlichen Gleichspannungen an einer lithiumionenleitenden Glaskeramik (LIC-GC) von *Ohara* durchgeführt und ein topographisches Bild der abgeschiedenen Metallpartikel nach Beendigung der Messung aufgenommen. Der Strom nahm mit der Wurzel der Zeit kontinuierlich zu. Die lokale spezifische Leitfähigkeit σ^{lokal} wurde ausgehend vom Strom-Maximum I_{max} , wenn der Partikel den maximalen Radius r_{max} nach Beendigung der Messung erreicht hat, mit Hilfe der Spreading Resistance Formel (vgl. Abschnitt 2.3.1, Gleichung (1)) bestimmt.

$$\sigma^{lokal} = \frac{1}{R_{spread} \cdot 4 \cdot r} = \frac{|I_{max}|}{|U|} \cdot \frac{1}{4 \cdot r_{max}} \quad (10)$$

Die grau unterlegten roten Punkte in Abb. 24 zeigen die lokalen spezifischen Leitfähigkeiten der LIC-GC in Abhängigkeit der angelegten Gleichspannung. Die durchgezogene rote Linie zeigt zum Vergleich die makroskopische spezifische Leitfähigkeit σ^{macro} der LIC-GC.

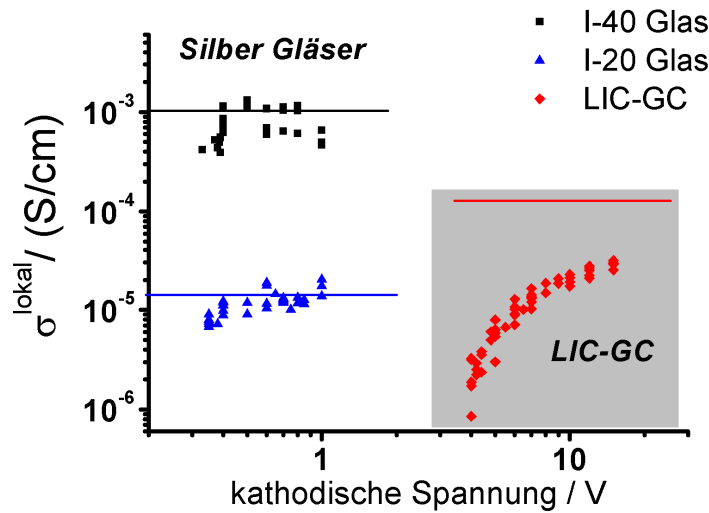


Abb. 24: Lokale spezifische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der kathodischen Gleichspannung für die Silbergläser und die LIC-GC. Die korrespondierenden makroskopischen spezifischen Leitfähigkeiten sind als Linien in der gleichen Farbe eingezeichnet.

Im Bereich der kritischen Spannung für Lithium-Abscheidung (-4 V) liegt die spezifische lokale Leitfähigkeit etwa zwei Größenordnungen unterhalb der makroskopischen Leitfähigkeit und erreicht bei Erhöhung der kathodischen Spannung auf -12 V etwa 30% der makroskopischen Leitfähigkeit. Die Abweichungen zwischen lokaler und makroskopischer spezifischer Leitfähigkeit sind vermutlich auf einen zusätzlichen Kontaktwiderstand zwischen der LIC-GC-Oberfläche und dem abgeschiedenen Lithiumpartikel zurückzuführen. Da die LIC-GC aufgrund ihres Titananteils nicht stabil gegenüber metallischem Lithium ist, kommt es an der Grenzfläche zwischen Lithiumpartikel und LIC-GC vermutlich zur Ausbildung einer resistiven Zwischenschicht (Abb. 25).

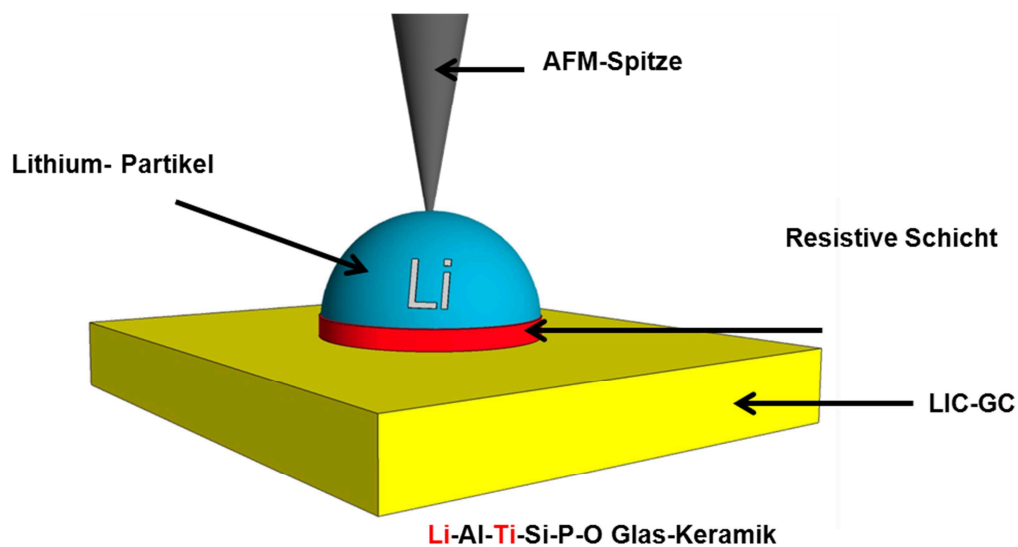


Abb. 25: Schematische Darstellung der resistiven Schicht zwischen einem Lithiumpartikel und der LIC-GC Keramik.

Unter der Annahme, dass die resistive Zwischenschicht bei einer Gleichspannung von -50 V vollständig kurzgeschlossen ist (d.h. dass die nanoskopische Leitfähigkeit den Wert der makroskopischen Leitfähigkeit erreicht hat) und die Durchschlagfeldstärke für alkaliionenleitende Oxide $5 \cdot 10^8$ V/m [93] beträgt, liegt die Schichtdicke der resistiven Zwischenschicht etwa im Bereich von 100 nm. Die abgeschiedenen Lithiumpartikel eignen sich daher nicht als Elektroden.

Zum Vergleich wurden auch die lokalen spezifischen Leitfähigkeiten von zwei silberionenleitenden Gläsern mit 20 mol-% AgI (I-20 Glas) und 40 mol-% AgI (I-40 Glas) bestimmt und mit der makroskopischen spezifischen Leitfähigkeit verglichen (Abb. 24). Beide Gläser zeigen folgende Charakteristika: Bei kathodischen Spannungen im Bereich der kritischen Spannung für Silberabscheidung von -0,3 bis -0,5 V liegt die lokale spezifische Leitfähigkeit weniger als eine Größenordnung unterhalb der makroskopischen spezifischen Leitfähigkeit. Bei einer leichten Erhöhung der Spannung nimmt die lokale spezifische Leitfähigkeit zu und erreicht ein Plateau, dessen Werte um die makroskopische Leitfähigkeit streuen. Hieraus kann gefolgert werden, dass die abgeschiedenen Silberpartikel als lokale Elektroden fungieren.

Um neben den kreisförmigen Elektroden auch bandförmige lokale Elektroden [94, 95] abzuscheiden, wurde die Glasoberfläche des hochleitfähigen I-40 Glases mittels Laserablation [96] modifiziert. Dazu wurden Linien mit einem Durchmesser von etwa 1 μ m und

sehr scharfen Kanten erzeugt. Die Silberabscheidung wurde von einem Punkt aus in der Linie selbst oder unmittelbar daneben initiiert und setzte sich an den scharfen Kanten der Linien fort, sodass zwei Silberbänder entstanden sind (Abb. 26).

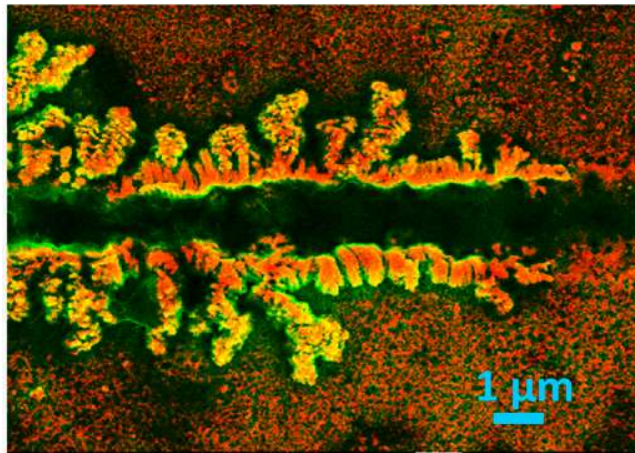


Abb. 26: REM-Bild einer durch Laserablation erzeugten Linie im I-40 Glas nach der AFM-Spitzen-induzierten Silberabscheidung.

Bei einer Pulsdauer zwischen 0,5 und 1 s und einer kathodischen Spannung im Bereich von -0,5 V bis -1 V waren die Silberbänder typischerweise 40 bis 50 μm lang und etwa 1 μm hoch.

Die hier vorgestellte Methode zur Metallabscheidung ermöglicht sowohl die lokale Positionierung von kreisförmigen lokalen Elektroden als auch kontrollierte Bildung von bandförmigen Elektroden auf modifizierten Glasoberflächen.

Diskussion des Eigenanteils

Alle wissenschaftlichen Arbeiten wurden von mir durchgeführt mit Ausnahme von den Laserstrukturierungen an den Glasoberflächen sowie den REM-Messungen, die beide von Herrn Hendrik Reinhardt eigenständig vorgenommen wurden. Ich erstellte das Manuskript zum größten Teil und übernahm die wissenschaftliche Korrespondenz mit der Fachzeitschrift *Solid State Ionics* selbständig. Herr Hendrik Reinhardt steuerte Teile bzgl. der Laserstrukturierung und REM-Messungen zum Manuskript bei. Herr Prof Roling übernahm Korrekturarbeiten am Manuskript und stand mir beratend zur Seite. Herr Dr. Chihirio Yada und Herr Dr. Fabio

Rosciano stellten die LIC-GC Proben zur Verfügung und wirkten gemeinsam mit Herrn Prof. Roling und Herrn Prof. Hampp als Ideengeber mit.

6. LITERATUR

- [1] H.D. Abruna, Y. Kiya, J.C. Henderson, *Physics Today*, 61 (2008) 43-47.
- [2] B.E. Conway, V. Birss, J. Wojtowicz, *J. Power Sources*, 66 (1997) 1-14.
- [3] B.E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors - Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic/Plenum Publishing, New York, 1999.
- [4] A. Burke, *J. Power Sources*, 91 (2000) 37-50.
- [5] Z. Yang, J. Zhang, M.C.W. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J.P. Lemmon, J. Liu, *Chem. Rev.*, 111 (2011) 3577-3613.
- [6] J.O. Besenhard, *Handbook of Batterie Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- [7] R.A. Huggins, *Advanced Batteries*, Springer Science+Business Media, New York, 2009.
- [8] M. Armand, J.M. Tarascon, *Nature*, 451 (2008) 652-657.
- [9] J.M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, 414 (2001) 359-367.
- [10] Y. M. Wakihara, *Lithium Ion Batteries - Fundamentals and Performance*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [11] M. Winter, J.O. Besenhard, *Chem. unserer Zeit*, 33 (1999) 252-266.
- [12] D. Fauteux, R. Koksang, *J. Appl. Electrochem.*, 23 (1993) 1-10.
- [13] M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr, P. Novák, *Adv. Mater.*, 10 (1998) 725-763.
- [14] M.S. Whittingham, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 4271-4302.
- [15] J.F.M. Oudenhoven, L. Baggetto, P.H.L. Notten, *Adv. Energy Mater.*, 1 (2011) 10-33.
- [16] W. Weppner, *Ionics*, 9 (2003) 444-464.
- [17] P. Knauth, *Solid State Ionics*, 180 (2009) 911-916.
- [18] K.-W. Park, H.-J. Ahn, Y.-E. Sung, *J. Power Sources*, 109 (2002) 500-506.
- [19] C. Meng, C. Liu, L. Chen, C. Hu, S. Fan, *Nano Letters*, 10 (2010) 4025-4031.
- [20] B.G. Choi, J. Hong, W.H. Hong, P.T. Hammond, H. Park, *ACS Nano*, 5 (2011) 7205-7213.
- [21] P. Sivaraman, V.R. Hande, V.S. Mishra, C.S. Rao, A.B. Samui, *J. Power Sources*, 124 (2003) 351-354.
- [22] C.-C. Yang, S.-T. Hsu, W.-C. Chien, *J. Power Sources*, 152 (2005) 303-310.
- [23] F. Meng, Y. Ding, *Adv. Mater.*, 23 (2011) 4098-4102.
- [24] A. Matsuda, H. Honjo, K. Hirata, M. Tatsumisago, T. Minami, *J. Power Sources*, 77 (1999) 12-16.
- [25] L. Baggetto, R.A.H. Niessen, F. Roozeboom, P.H.L. Notten, *Adv. Funct. Mater.*, 18 (2008) 1057-1066.
- [26] J.B. Bates, N.J. Dudney, D.C. Lubben, G.R. Gruzalski, B.S. Kwak, X. Yu, R.A. Zuhr, *J. Power Sources*, 54 (1995) 58-62.
- [27] J.B. Bates, N.J. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, C.D. Evans, *Solid State Ionics*, 135 (2000) 33-45.
- [28] N.J. Dudney, *Mater. Science and Engineering: B*, 116 (2005) 245-249.
- [29] R.C.A.a.G.P. Pandey, *J. Physics D: Appl. Phys.*, 41 (2008) 223001.
- [30] B.B. Owens, *J. Power Sources*, 90 (2000) 2-8.
- [31] www.ornl.gov/ccsd_registrations/battery/presentations/Session8-240-Nakajima.pdf (abgerufen am 12.12.2012).
- [32] S. Hasegawa, N. Imanishi, T. Zhang, J. Xie, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, *J. Power Sources*, 189 (2009) 371-377.

- [33] Y. Shimonishi, T. Zhang, N. Imanishi, D. Im, D.J. Lee, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Sammes, *J. Power Sources*, 196 (2011) 5128-5132.
- [34] N. Imanishi, S. Hasegawa, T. Zhang, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, *J. Power Sources*, 185 (2008) 1392-1397.
- [35] P.G. Bruce, S.A. Freunberger, L.J. Hardwick, J.-M. Tarascon, *Nat Mater*, 11 (2012) 19-29.
- [36] G. Girishkumar, B. McCloskey, A.C. Luntz, S. Swanson, W. Wilcke, *J. Phys. Chem. Lett.*, 1 (2010) 2193-2203.
- [37] J. Fleig, S. Rodewald, J. Maier, *Solid State Ionics*, 136-137 (2000) 905-911.
- [38] A. Layson, S. Gadad, D. Teeters, *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 2207-2213.
- [39] A.J. Bhattacharyya, J. Fleig, Y.G. Guo, J. Maier, *Adv. Mater.*, 17 (2005) 2630-2634.
- [40] A.A. Piarristeguy, M. Ramonda, N. Frolet, M. Ribes, A. Pradel, *Solid State Ionics*, 181 (2010) 1205-1208.
- [41] J. Fleig, J. Maier, *Solid State Ionics*, 85 (1996) 9-15.
- [42] J.E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*, Royal Soc. Chem., Cambridge, 2005.
- [43] A.K. Varshneya, *Fundamentals of Inorganic Glasses*, in, Academic Press, Inc, 1994.
- [44] W. Vogel, *Glaschemie*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1983.
- [45] M. Grayson, *Encyclopedia of Glass, Ceramics and Cement*, John Wiley and Sons, Inc., United States of America, 1985.
- [46] B.E. Warren, *J. Appl. Phys.*, 13 (1942) 602-610.
- [47] S. Weyer, *Beschreibung des Einfrierens und der komplexen Wärmekapazität am Glasübergang mit einem erweiterten TNM-Modell*, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Universität Rostock, Rostock, 2002.
- [48] M.D. Lechner, K. Gehrke, N.E. H., *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Verlag, Basel, 2003.
- [49] <http://www.techniklexikon.net/d/glas%C3%BCbergang/glas%C3%BCbergang.htm> (abgerufen am 12.12.2012)
- [50] H. Doweidar, *J. Mater. Science*, 25 (1990) 253-258.
- [51] F.H. Berkemeier, *Ionenleitende Borat- und Silikatglasschichten*, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Westfälische Wilhelms-Universität, Münster, 2007.
- [52] J.C. Knowles, *J. Mater. Chem.*, 13 (2003) 2395-2401.
- [53] S.P. Valappil, D.M. Pickup, D.L. Carroll, C.K. Hope, J. Pratten, R.J. Newport, M.E. Smith, M. Wilson, J.C. Knowless, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 51 (2007) 4453.
- [54] M. Mangion, G.P. Johari, *Phys. Rev. B*, 36 (1987) 8845-8846.
- [55] E. Mutoro, B. Luerßen, J. Janek, *Chemie in unserer Zeit*, 42 (2008) 80-90.
- [56] R. Makiura, T. Yonemura, T. Yamada, M. Yamauchi, R. Ikeda, H. Kitagawa, K. Kato, M. Takata, *Nat. Mater.*, 8 (2009) 476-480.
- [57] B. Roling, M.D. Ingram, M. Lange, K. Funke, *Phys. Rev. B*, 56 (1997) 13619-13622.
- [58] J.W. Zwanziger, K.K. Olsen, S.L. Tagg, *Phys. Rev. B*, 47 (1993) 14618-14621.
- [59] R. Tilley, *Understanding Solids*, in, Wiley, 2004.
- [60] H.Y.P. Hong, *Materials Research Bulletin*, 11 (1976) 173-182.
- [61] P.P. Kumar, S. Yashonath, *J. Chem. Sci.*, 118 (2006) 135-154.

- [62] C.R. Mariappan, M. Gellert, C. Yada, F. Rosciano, B. Roling, *Electrochem. Comm.*, 14 (2012) 25-28.
- [63] H.-J. Butt, K. Graf, M. Kappl, *Physics and Chemistry of Interfaces*, 2nd revised and enlarged edition ed., Wiley VCH Weinheim, 2006.
- [64] J.O.M. Brockris, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1970.
- [65] H.-D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*, Springer-Verlag Berlin/ Heidelberg, Heidelberg, 2002.
- [66] M.S. Kilic, M.Z. Bazant, A. Ajdari, *Phys. Rev. E*, 75 (2007) 021502.
- [67] B. Skinner, M.S. Loth, B.I. Shklovskii, *Phys. Rev. Lett.*, 104 (2010) 128302.
- [68] M.S. Loth, B. Skinner, B.I. Shklovskii, *Phys. Rev. E*, 82 (2010) 016107.
- [69] E. Wigner, *Phys. Rev.*, 46 (1934) 1002-1011.
- [70] W. Schmickler, E. Santos, *Interfacial Electrochemistry*, 2nd Edition ed., Springer-Verlag, Heidelberg, 2010.
- [71] J. Kruempelmann, C.R. Mariappan, C. Schober, B. Roling, *Phys. Rev. B*, 82 (2010) 224203.
- [72] J. Kruempelmann, D. Dietzel, A. Schirmeisen, C. Yada, F. Rosciano, B. Roling, *Electrochem. Comm.*, 18 (2012) 74-77.
- [73] J. Kruempelmann, M. Balabajew, M. Gellert, B. Roling, *Solid State Ionics*, 198 (2011) 16-21.
- [74] R. O'Hayre, G. Feng, W.D. Nix, F.B. Prinz, *J. Appl. Phys.*, 96 (2004) 3540-3549.
- [75] A.R. Layson, D. Teeters, *Solid State Ionics*, 175 (2004) 773-780.
- [76] G. Taillades, N. Benjelloun, J. Sarradin, M. Ribes, *Solid State Ionics*, 152-153 (2002) 119-124.
- [77] W. Xianming, T. Nishina, I. Uchida, *J. Power Sources*, 104 (2002) 90-96.
- [78] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*, John Wiley and Sons Inc., New York, 2001.
- [79] F. Kremer, A. Schönhal, *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, Berlin Heidelberg, 2003.
- [80] E. Barsoukov, R.J. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2005.
- [81] C.H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [82] B. Speiser, *Chemie in unserer Zeit*, 15 (1981) 21-26.
- [83] J. Heinze, *Angewandte Chemie*, 96 (1984) 823-840.
- [84] J. Zhang, *Electrochemical nanopatterning of Si surfaces through insulating layers by Atomic Force Microscope scratching*, Technische Fakultät, Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, 2007.
- [85] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, 56 (1986) 930-933.
- [86] B. Bhushan, *Handbook of Nanotechnology*, Springer-Verlag, Heidelberg, 2004.
- [87] J. Janek, *Solid State Ionics*, 131 (2000) 129-142.
- [88] K. Peppler, J. Janek, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 1643-1648.
- [89] M. Rohnke, T. Best, J. Janek, *Journal of Solid State Electrochem.*, 9 (2005) 239-243.
- [90] C.R. Mariappan, T.P. Heins, B. Roling, *Solid State Ionics*, 181 (2010) 859.
- [91] C. Schober, *Impedanzspektroskopische Untersuchung der elektrochemischen Doppelschicht in silberionenleitenden Gläsern*, Fachbereich Chemie, Philipps-Universität, Marburg, 2010.

- [92] M. Balabajew, *Rasterkraftmikroskopische Messungen an silberionenleitenden Gläsern*, Fachbereich Chemie, Philipps-Universität, Marburg, 2011.
- [93] K.J. Keller, *Physica*, 17 (1951) 511-530.
- [94] D.W.M. Arrigan, *Analyst*, 129 (2004) 1157-1165.
- [95] J.T. Cox, B. Zhang, *Annual Rev. Anal. Chem.*, 5 (2012) 253-272.
- [96] M. Rosenbluh, I. Antonov, D. Ianetz, Y. Kaganovskii, A.A. Lipovskii, *Optical Materials*, 24 (2003) 401-410.

7. DANKSAGUNG

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Bernhard Roling für die hoch interessante Themenstellung und für die Betreuung dieser Arbeit.

Bei Herrn Prof. Dr. Schirmeisen möchte ich mich für die Erstellung des Zweitgutachtens dieser Arbeit danken.

Meinen Bachelorstudenten Christoph Schober, Marco Balabajew und Johannes Wygasch sowie meinen Vertiefungsstudenten Michael Gellert und David Budina möchte ich für die sehr interessanten fachlichen Beiträge zu dieser Arbeit danken.

Mein herzlicher Dank gilt meinen Bürokollegen Carola Rösser und Michael Gellert, die jederzeit ein offenes Ohr für fachliche und private Angelegenheiten hatten und mir den täglichen Gang an die Uni immer wieder angenehm gemacht haben.

Für eine sehr nette Runde im Kaffeeraum und in der Mensa mit zahlreichen persönlichen und fachlichen Gesprächen möchte ich mich bei Halgard Staesche, Julia Zakel, Thomas Jänsch, Carola Rösser, Michael Gellert, Elke Waschk, Marco Balabajew, Philipp Bron, Jens Wallauer, Benedikt Huber und Marcel Drüschler ganz herzlich bedanken.

Bei Hendrik Reinhardt möchte ich mich für die erfolgreichen Kooperationsprojekte insbesondere für die gemeinsamen REM Messungen mit viel Unterhaltung bedanken.

Dirk Dietzel gebührt mein Dank für die UHV-AFM Messungen in Münster und die vielen interessanten Diskussionen während unseres Kooperationsprojektes.

Bei Rigobert Donner und Kirsten Bubenheim möchte ich mich für die viele Unterstützung in allen administrativen und organisatorischen Fragen bedanken.

Bei allen Arbeitsgruppenmitgliedern möchte ich mich für die nette Atmosphäre und die zahlreiche persönliche und fachliche Unterstützung während meiner Arbeit bedanken.

Der wichtigste Dank gebührt meinen Familienmitgliedern Karin, Dieter und Hendrik Krümpelmann sowie meinem Ehemann Max Siebert ohne deren Unterstützung weder mein Studium noch meine Doktorarbeit möglich gewesen wäre.

An dieser Stelle möchte ich auch meinen Lesern für die Aufmerksamkeit danken.